

Simulation elektrisch geladener Partikel in Suspensionen

Vom Fachbereich Physik
der Universität Duisburg-Essen
(Campus Duisburg)

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

Jochen Heinrich Werth

aus Duisburg

Referent: Prof. Dr. Dietrich E. Wolf
Korreferent: Prof. Dr. Dieter Hänel
Tag der mündlichen Prüfung: 7. Mai 2007

Zusammenfassung

Kolloidale Suspensionen bilden eine breite Basis für den experimentellen und technischen Zugang zu Nanopartikeln. Als Suspensionsmedium werden sehr häufig Elektrolyte eingesetzt, wobei Wasser das am häufigsten verwendete Medium ist. Durch die Bildung einer elektrostatischen Doppelschicht ionisierter Lösungsmittelmoleküle kommt es dabei zu einer effektiven Ladung der Kolloidteilchen.

In einer zweiten Art kolloidaler Suspensionen werden unpolare, weitgehend ionenfreie Lösungsmittel eingesetzt. In diesen Suspensionen ist eine gezielte elektrische Ladung der suspendierten Partikel möglich. Diese elektrische Ladung der Kolloidteilchen wird nicht durch freie Ionen abgeschirmt und führt zu einer langreichweitigen Partikelwechselwirkung.

In der vorliegenden Arbeit wird das dynamische Verhalten solcher elektrisch geladener Partikel in Suspensionen untersucht. Ein Schwerpunkt ist dabei die Untersuchung der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen suspendierten Partikeln. Diese Wechselwirkung kann in Form einer Vielteilchen-Mobilitäts- oder Reibungsmatrix ausgedrückt werden. Es werden verschiedene Methoden zur Berechnung der Mobilitätsmatrix und der dazu inversen Reibungsmatrix vorgestellt und miteinander verglichen. Es stellt sich heraus, dass die direkte Berechnung der Vielteilchen-Mobilitätsmatrix zu unphysikalischen Artefakten führt, während die Vielteilchen-Reibungsmatrix diese Artefakte nicht zeigt.

Darauf folgend wird unter Verwendung der Vielteilchen-Reibungsmatrix die Agglomerationsrate gleichnamig geladener Partikel in einer Suspension untersucht. Grundlage hierfür ist eine Computersimulation der Brownschen Dynamik. Es zeigt sich, dass die Agglomerationsrate im wesentlichen durch das Verhältnis der thermischen Energie und der Coulomb-Barriere zwischen den Partikeln bestimmt ist.

Einen zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die detaillierte Untersuchung der Agglomeration ungleichnamig geladener Partikel. Hierbei wird durch analytische Berechnungen und mit Hilfe einer Computersimulation untersucht, in welchem Ausmaß die elektrische Ladung der Partikel zu einer gezielten Agglomeration beiträgt. Eine mögliche Anwendung ist dabei die gezielte Beschichtung von Oberflächen mit Nanopartikeln.

Abstract

Colloidal suspensions form a broad basis for experimental as well as technological approach to nanoparticles. The solvent is often formed by electrolytes, with water being the most frequently used medium. Due to the formation of electrostatic doublelayers, the particles in such suspensions are usually effectively charged.

In a second kind of colloidal suspensions, solvents consisting of unpolar and non-ionized molecules are used. In such suspensions, a controlled electric charging of the suspended particles is feasible. These electric charges are not screened by free ions and thus lead to a long-ranged electrostatic interaction of particles.

In the present work, the dynamic behavior of such electrically charged particles in suspensions is investigated. A main topic is the investigation of hydrodynamic interactions between suspended particles. These interactions can be expressed in terms of a many-particle mobility matrix or a many-particle friction matrix. Several methods for computing the mobility matrix and its inverse, the friction matrix, are presented and compared with each other. It turns out that the directly computed many particle mobility matrix shows unphysical artefacts, while the many particle friction matrix does not show these artefacts.

Subsequently, the agglomeration rate of equally charged particles is investigated. This is done by using a brownian dynamics computer simulation including the many particle friction matrix. It turns out that the agglomeration rate is mainly determined by the ratio of thermal energy of the particles and the coulomb barrier between them.

A second main topic of the present work is a detailed investigation of the agglomeration of oppositely charged particles. By using analytical calculations as well as computer simulations, it is investigated to what extent electric charges of particles do contribute to controlled aggregation. A possible application is the controlled coating of surfaces with nanoparticles.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Abstract	5
1 Einleitung	17
2 Kräfte auf suspendierte Teilchen	21
2.1 Van der Waals-Kräfte	21
2.2 Elektrostatische Wechselwirkungen	26
2.2.1 Geladene Partikel in ionenfreien, unpolaren Lösungsmitteln	26
2.2.2 Geladene Partikel in polaren Lösungsmitteln	27
2.3 Brownsche Kräfte	29
2.4 Weitere Kräfte	30
3 Hydrodynamik	33
3.1 Grundlagen der hydrodynamischen Beschreibung	34
3.1.1 Die Stokesgleichung	34
3.1.2 Lösung der Stokes-Gleichung für eine Punktkraft	36
3.2 Bewegung eines einzelnen Partikels durch ein Fluid	38

INHALTSVERZEICHNIS

3.2.1	Das Geschwindigkeitsfeld um eine sich bewegende Kugel	38
3.2.2	Faxens Theorem	39
3.2.3	Multipolentwicklung des Geschwindigkeitsfeldes	40
3.2.4	Mobilitäts- und Reibungsmatrix	41
3.3	Hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikeln	44
3.3.1	Die Mobilitätsmatrix in Vielteilchen-Systemen	44
3.3.2	Zwei-Partikel-Wechselwirkungsmodelle	45
3.3.3	Das Vielteilchenmodell von Mazur und van Saarloos	56
3.3.4	Weitere Modelle	57
3.4	Anwendung auf Systeme gleichnamig geladener Partikel	58
3.4.1	Anwendung auf hochsymmetrische Geometrien	59
3.4.2	Anwendung auf gitterförmig angeordnete Partikel	66
3.5	Zusammenfassung und Diskussion	71
4	Stabilität einer monopolar geladenen Suspension	75
4.1	Beschreibung des untersuchten physikalischen Systems	75
4.2	Beschreibung der verwendeten Computersimulation	79
4.3	Erste Ergebnisse der Computersimulation	86
5	Aggregation ungleichnamig geladener Partikel im Detail	91
5.1	Aggregation im Grenzfall starker Größenunterschiede	92
5.2	Analytische Lösung der Fokker-Planck-Gleichung	95
5.3	Numerische Lösung der Langevin-Gleichung	98
5.4	Einfluß der Brown'schen Rotation	105
6	Zusammenfassung und Ausblick	111

A Lösung der Fokker-Planck-Gleichung	113
A.1 Lösung der Gleichung in 2 Dimensionen	114
A.2 Lösung der Gleichung in 3 Dimensionen	119
Literaturverzeichnis	123
Lebenslauf	129
Danksagung	131

INHALTSVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis

1.1	Elektronenmikroskopische Aufnahme beschichteter Partikel. . .	18
2.1	Van der Waals Wechselwirkungsenergie zwischen kugelförmigen Partikeln	25
3.1	Testsystem zur Berechnung der hydrodynamischen Wechselwirkung.	53
3.2	Vergleich der Kirkwood-Riseman-Mobilitätsmatrix und der Jeffrey-Onishi-Reibungsmatrix in einem 2-Partikel-System . .	54
3.3	Vergleich der Jones-Schmitz-Mobilitätsmatrix und der Jeffrey-Onishi-Reibungsmatrix in einem 2-Partikel-System	55
3.4	Hydrodynamische Wechselwirkung, 4 Partikel, tetraedrische Konfiguration	61
3.5	Hydrodynamische Wechselwirkung, 6 Partikel, oktaedrische Konfiguration	62
3.6	Hydrodynamische Wechselwirkung, 8 Partikel, würfelförmige Konfiguration	63
3.7	Hydrodynamische Wechselwirkung, 12 Partikel, ikosaedrische Konfiguration	64
3.8	Hydrodynamische Wechselwirkung, 20 Partikel, dodekaedrische Konfiguration	65
3.9	Schnappschüsse der Partikelbewegung zu drei Zeitpunkten a,b,c. (I): ohne hydrodynamische Wechselwirkung, (II): Jones-Schmitz-Mobilitätsmatrix, (III): Jeffrey-Onishi-Reibungsmatrix. .	67

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

3.10	Schematische Darstellung der Bewegung einiger Partikel in der mittleren Ebene eines $5 \times 5 \times 5$ -Gitters für verschiedene Abstände der Gitterebenen.	69
3.11	Kritischer Abstand r/a nächster Nachbarn in einer gitterförmig angeordneten Gruppe aus N Partikeln.	70
3.12	Vergleich des Rotne-Prager-Mobilitätstensors mit den bisher verwendeten Modellen in einem 2-Partikel-System.	73
4.1	Gesamte potenzielle Energie zweier Partikel mit Coulomb- und van der Waals-Wechselwirkung	77
4.2	Schematische Darstellung des Simulationsvolumens	84
4.3	Mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System ohne hydrodynamische Wechselwirkung.	87
4.4	Reskalierte mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System ohne hydrodynamische Wechselwirkung.	87
4.5	Mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System mit hydrodynamischer Wechselwirkung.	89
4.6	Reskalierte mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System mit hydrodynamischer Wechselwirkung.	89
4.7	Mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System mit und ohne hydrodynamischer Wechselwirkung bei $T=300K$	90
4.8	Mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System mit und ohne hydrodynamischer Wechselwirkung bei $T=630K$	90
5.1	Lage des Koordinatensystems und Darstellung der Randbedingungen.	93
5.2	Flusslinien der Wahrscheinlichkeitsstromdichte in einem Schnitt durch die x - z -Ebene der dreidimensionalen Lösung. . .	97
5.3	Randbedingungen der numerischen Simulation.	99
5.4	Dichte auf der Zielwand auftreffender Partikel in einer zweidimensionalen Simulation.	100

5.5	Relative Anzahl N der in einem Gebiet mit Radius R um die Zielladung herum auftreffenden Partikel in einem dreidimensionalen System.	101
5.6	Dichte auftreffender Punktpartikel in Systemen mit mehreren Zielladungen.	103
5.7	Relative Stärke der Deltapeaks in Systemen mit mehreren Zielladungen.	104
5.8	Mittlerer verbleibender Abstand der Ladungen als Funktion der Bjerrum-Länge L_B für verschiedene Systeme ohne hydrodynamische Wechselwirkung.	108
5.9	Mittlerer verbleibender Abstand der Ladungen als Funktion der Bjerrum-Länge L_B für ein System mit und ohne hydrodynamische Wechselwirkung.	109
A.1	Lage des Koordinatensystems und Darstellung der Randbedingungen.	115

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Tabellenverzeichnis

3.1	Koeffizienten c_n der Mobilitätsmatrix von Jones und Schmitz. Die angegebenen Werte gelten für zwei kugelförmige Partikel mit gleichem Radius a	49
3.2	Koeffizienten c_n der Mobilitätsmatrix von Jones und Schmitz. Fortsetzung von Tabelle 3.1.	50
3.3	Koeffizienten $f_{X,m}$ und $f_{Y,m}$ der Translations-Reibungsmatrix von Jeffrey und Onishi. Die angegebenen Werte gelten für zwei kugelförmige Partikel mit gleichem Radius a	52

TABELLENVERZEICHNIS

Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung der Nano-Technologie hat in den letzten beiden Jahrzehnten rasante Fortschritte gemacht. Die gezielte Erzeugung und Verarbeitung von Partikeln in der Größenordnung von 10 bis 1000 Nanometern hat zu einer Vielzahl von neuen Produkten, Produktionstechniken und Forschungsmöglichkeiten unter anderem in den Naturwissenschaften, den Ingenieurwissenschaften und der Medizin geführt. Kolloidale Suspensionen haben dabei als eine Möglichkeit zur Handhabung von Nanopartikeln große Aufmerksamkeit erhalten.

Nanopartikel haben auch Anwendung im Bereich der Partikeltechnik gefunden, insbesondere in der Herstellung hochdisperser Pulver mit Partikelgrößen unterhalb von 10 μm . Das Anwendungsgebiet solcher Pulver reicht von der Pulverlackierung bis hin zur Herstellung inhalierbarer Medikamente [2, 26, 27]. Problematisch ist bei solch feinen Pulvern vor allem, dass die Partikel, bedingt durch van der Waals-Kräfte, zu Agglomeraten verkleben und das Pulver dadurch an Fließ- und Rieselfähigkeit verliert. Eine effiziente Möglichkeit, die Bildung von solchen Agglomeraten zu unterdrücken, ist eine Beschichtung der Partikeloberflächen mit Nanopartikeln [44]. Die Nanopartikel verhindern einen direkten Kontakt der Partikeloberflächen miteinander und erhöhen dadurch den Partikelabstand, was zu einer drastischen Reduktion der van der Waals-Kräfte zwischen benachbarten Partikeln führt [13]. Abb. 1.1 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von solchen mit Nanopartikeln beschichteten Partikeln. Der Durchmesser der beschichteten Partikel beträgt ca. 6 μm .

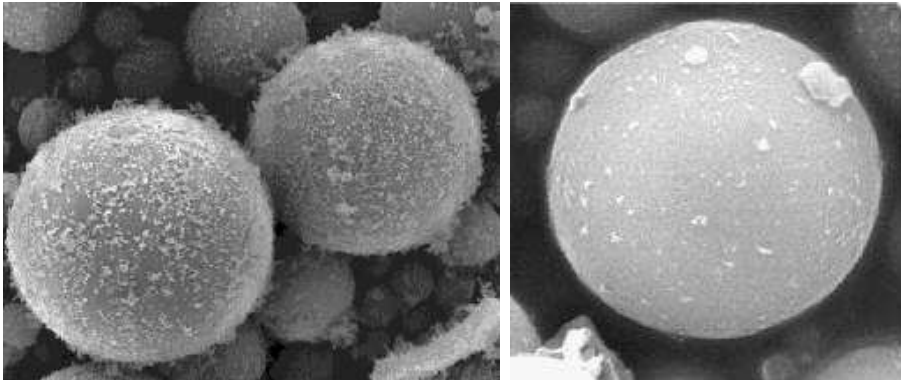


Abbildung 1.1: Elektronenmikroskopische Aufnahme beschichteter Partikel. Der Durchmesser der Partikel ist jeweils ca. $6\text{ }\mu\text{m}$. Aufnahmen der Arbeitsgruppe K.-E. Wirth, Universität Erlangen-Nürnberg

Die Beschichtung der Pulverpartikel mit Nanopartikeln ist technologisch anspruchsvoll, da die relative Stärke der anziehenden van der Waals-Kräfte mit abnehmender Partikelgröße stark zunimmt und dadurch die Nanopartikel untereinander noch stärker zur Ausbildung von Agglomeraten neigen. Eine Möglichkeit, eine gezielte Beschichtung der Pulverpartikel durchzuführen und zugleich die Agglomeration sowohl der Pulverpartikel als auch der Nanopartikel untereinander zu unterdrücken, ist die kontrollierte Verwendung elektrostatischer Kräfte [45]. Dazu werden die Pulverpartikel einerseits und die Nanopartikel andererseits ungleichnamig elektrisch aufgeladen. Dies führt dazu, dass sich Partikel der gleichen Fraktion untereinander abstoßen, während zwischen Pulverpartikeln und Nanopartikeln anziehende Kräfte wirken.

Sowohl das elektrische Laden der Partikel als auch der Beschichtungsprozess selbst kann relativ einfach durchgeführt werden, wenn die Partikel in einer Flüssigkeit suspendiert sind [18, 44, 45]. Als Suspensionsmedium eignen sich insbesondere Flüssigkeiten aus unpolaren Molekülen wie etwas flüssiger Stickstoff oder flüssiges Kohlendioxid [44].

Ziel dieser Arbeit ist es, die Agglomeration solcher elektrisch geladener Partikel in einer Suspension in Modellsystemen zu untersuchen und die dazu geeigneten Untersuchungsmethoden zu entwickeln. Zunächst werden in Kapitel 2 die auf suspendierte Partikel wirkenden, relevanten Kräfte kurz besprochen. Dabei handelt es sich zum einen um Kräfte elektrischen Ursprungs

wie die van der Waals-Kraft, die zwischen allen Partikeln, auch den elektrisch neutralen, wirkt, oder die Coulomb-Kraft zwischen geladenen Partikeln. In Abhängigkeit davon, ob in dem Suspensionsmedium geladene Moleküle (Ionen) vorhanden sind oder nicht, ist die Coulomb-Kraft zwischen den Partikeln durch eine Wolke von umgebenden Ionen abgeschirmt und damit effektiv kurzreichweitig oder aber langreichweitig. Weiter werden in Kapitel 2 weitere Kräfte wie Stöße mit den umgebenden Molekülen, die wie stochastische Kräfte wirken und zur Brownschen Bewegung führen, und andere Kräfte zwischen den Partikeln angesprochen.

Der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen suspendierten Partikeln widmet sich Kapitel 3. Die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Partikeln wird dabei durch Vielteilchen-Mobilitäts- oder Reibungsmatrizen ausgedrückt. Es werden Modelle vorgestellt, mit deren Hilfe die hydrodynamische Wechselwirkung als Summe von 2-, 3-, usw. Partikel-Wechselwirkungen berechnet werden kann. Es stellt sich heraus, dass direkt berechnete Mobilitätsmatrizen - obwohl sie für die Simulation praktikabler sind als Reibungsmatrizen - zu unphysikalischem Verhalten führen.

In Kapitel 4 werden erste Ergebnisse einer Computersimulation monopolar geladener Systeme vorgestellt. In der Simulation wird die Trajektorie einzelner Partikel mit einem Brownsche-Dynamik-Algorithmus berechnet und die Bildung von Agglomeraten verfolgt. Die Agglomerationsrate wird dabei durch das Verhältnis der thermischen Energie der Partikel zu der Coulomb-Barriere zwischen den Partikeln bestimmt.

Die Agglomeration ungleichnamig geladener Partikel wird in Kapitel 5 detailliert besprochen. Dabei wird die Agglomeration zweier Partikel in zwei Grenzfällen untersucht: Der Fall gleich großer Partikel und der Grenzfall sehr unterschiedlicher Partikelradien. In beiden Fällen wird angenommen, dass die elektrische Ladung der Partikel an festen Orten auf der Partikeloberfläche lokalisiert ist, und in beiden Grenzfällen wird der Abstand der fixierten Ladungen nach der Agglomeration (und damit das verbleibende Dipolmoment) untersucht. Im Grenzfall gleich großer Partikel spielt neben der Translationsbewegung auch die Rotationsbewegung der Partikel eine wesentliche Rolle.

Kapitel 2

Kräfte auf suspendierte Teilchen

2.1 Van der Waals-Kräfte

In diesem Abschnitt wird nur ein knapper Überblick über die zwischen suspendierten Partikeln wirkenden van der Waals-Kräfte gegeben. Eine ausführliche Darstellung der van der Waals-Wechselwirkung kann im Lehrbuch von Israelachvili [36] gefunden werden. Einen sehr guten Überblick über van der Waals-Kräfte und ihre Bedeutung in Suspensionen geben auch Russel, Saville, Schowalter [61], Ross und Morrisson [56] sowie van de Ven [21].

Wechselwirkung zwischen einzelnen Molekülen

Laut Atkins [51] bezeichnet man als van der Waals-Kräfte „die anziehenden Wechselwirkungen zwischen ungeladenen geschlossenschaligen Molekülen. Darunter fallen auch die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Partialladungen polarer Moleküle.“

Je nachdem, ob die interagierenden Moleküle polar oder unpolar sind, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen (bei polaren Molekülen) oder induzierten Dipolen (bei unpolaren Molekülen). Insgesamt gibt es also die drei Wechselwirkungstypen polar-polar, polar-induziert und induziert-induziert.

Kapitel 2 Kräfte auf suspendierte Teilchen

- polar-polar (Keesom-Wechselwirkung)

Obwohl das Wechselwirkungspotenzial für zwei in ihrer Richtung fixierte Dipole $U \propto r^{-3}$ ist, ergibt sich durch die Brownsche Rotation der Moleküle eine Wechselwirkungsenergie von [21]

$$U = -\frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 k_B T} \frac{1}{r^6}. \quad (2.1)$$

Hierbei ist μ das permanente Dipolmoment der Moleküle.

- polar-induziert (Debye-Wechselwirkung)

Weist das eine Molekül ein permanentes Dipolmoment μ und das andere, unpolare Molekül eine Polarisierbarkeit α auf, so ergibt sich die Wechselwirkungsenergie zu [21]

$$U = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6}. \quad (2.2)$$

- induziert-induziert (Dispersionkraft oder London-Wechselwirkung)

Die Dispersionskraft entsteht durch die Wechselwirkung spontaner elektrischer Fluktuationen in der Elektronenhülle der Moleküle. Unter der Annahme, dass die Wechselwirkung nur mit der zur Ionisierungsenergie I gehörenden Frequenz $\nu = I/h$ stattfindet, ergibt sich die Wechselwirkungsenergie

$$U(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_a \alpha_b}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{h\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2}. \quad (2.3)$$

Retardierung der Dispersionskraft

In der Herleitung von Gleichung (2.3) wird von einer instanten Ausbreitung elektrischer Signale ausgegangen. Durch die in der Wirklichkeit begrenzte Lichtgeschwindigkeit c kommt es zu einer Abschwächung der Wechselwirkung, da es zu einer Phasenverschiebung der korrelierten Dipolfluktuationen kommt. Diese Retardierung der Dispersionskraft kann durch einen empirisch gefundenen Vorfaktor $f(p)$ berücksichtigt werden [37]:

$$U_{\text{ret}}(r) = f(p) U(r) \quad (2.4)$$

mit

$$\begin{aligned} f(p) &= 1.10 - 0.14p \quad \text{falls } 0 < p < 3 \\ f(p) &= \frac{2.45}{p} - \frac{2.04}{p^2} \quad \text{falls } p > 3 \end{aligned}$$

und $p = 2\pi r\nu c^{-1}$.

Wechselwirkung zwischen makroskopischen Partikeln

Hamaker [25] bestimmte die van der Waals-Energie zwischen zwei Partikeln, indem er die Wechselwirkung jedes Moleküls des einen Teilchens mit jedem Molekül des anderen Teilchens aufsummierte:

$$E = - \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{C_{12}\rho_1\rho_2}{r_{12}^6} \quad (2.5)$$

ρ ist die Teilchendichte der Moleküle im Partikel 1 bzw. 2, C_{12} der Vorfaktor aus der London-Gleichung (2.3): $U = -C_{12}r^{-6}$.

Die Integration erfolgt mit den folgenden Vereinfachungen:

- Es wird eine paarweise Wechselwirkung angenommen, Vielteilcheneffekte werden vernachlässigt.¹
- Die Moleküldichte wird als konstant angenommen.
- Beide Teilchen werden von Vakuum umgeben.
- Effekte freier Ladungen oder permanenter Dipole können vernachlässigt werden.

Damit ist der Ausdruck $C_{12}\rho_1\rho_2$ konstant und enthält die gesamte Materialabhängigkeit. Das Integral kann in einen materialabhängigen und einen geometrieabhängigen Teil aufgespalten werden.

Der materialabhängige Teil wird in der Hamaker-Konstanten

$$A_{12} = \pi^2 \rho_1 \rho_2 C_{12} \quad (2.6)$$

¹Diese Vereinfachung entfällt in der Kontinuums-Theorie von Lifshitz [17, 28].

Kapitel 2 Kräfte auf suspendierte Teilchen

zusammengefasst. Für die meisten Materialien liegt der Wert der Hamakerkonstanten im Bereich von 10^{-20} J. Eine Übersicht über die Hamakerkonstanten verschiedener Materialien findet sich in [56].

Für zwei kugelförmige Teilchen mit Radien a_1 bzw. a_2 und einem Abstand r der Teilchenzentren ergibt sich die van der Waals-Wechselwirkungsenergie zu [56]:

$$V = -\frac{A_{12}}{6} \left(\frac{2a_1a_2}{r^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \left(\frac{r^2 - (a_1 + a_2)^2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \right) \quad (2.7)$$

Für Teilchen mit gleichem Radius a findet man entsprechend

$$V = -\frac{A_{12}}{6} \left(\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{r^2} \right) \right). \quad (2.8)$$

Betrachtet man den Abstand der Teilchenoberflächen $h = r - 2a$, so findet man im Grenzfall $h \rightarrow 0$

$$V = -\frac{A_{12}}{12} \frac{a}{h} \quad (2.9)$$

und im Grenzfall $h \rightarrow \infty$

$$V = -\frac{16}{9} A_{12} \left(\frac{a}{h} \right)^6 \quad (2.10)$$

Abb. 2.1 zeigt den geometrieabhängigen Teil des Potentials $-V/A_{12}$ aus Gleichung (2.8) als Funktion von h/a . Die gepunktete Linie gibt den Grenzfall $h \rightarrow 0$, die gestrichelte Linie den Grenzfall $h \rightarrow \infty$ wieder.

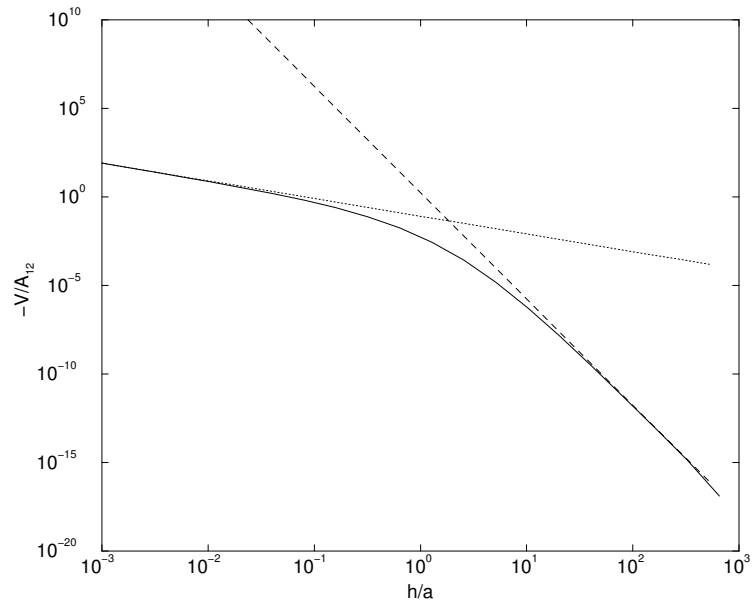


Abbildung 2.1: Geometrieabhängiger Anteil der van der Waals-Wechselwirkungsenergie zwischen zwei kugelförmigen Partikel mit gleichem Radius a , deren Oberflächen einen Abstand h zueinander haben. Die gepunktete Linie gibt den Grenzfall $h \rightarrow 0$, die gestrichelte Linie den Grenzfall $h \rightarrow \infty$ wieder.

2.2 Elektrostatische Wechselwirkungen

Neben den van der Waals-Kräften kommt es zu weiteren Kräften elektrischen Ursprungs auf die Partikel, wenn diese eine permanente elektrische Ladung tragen. Dabei kommt es, je nach dem ob das umgebende Suspensionsmedium frei von ionisierten Molekülen ist oder nicht, zu verschiedenen Ladungs- und Wechselwirkungsmechanismen der suspendierten Partikel.

Im Folgenden werden Aufladungs- und Wechselwirkungsmechanismen sowohl in unpolaren als auch in polaren Suspensionsmedien beschrieben. In den weiteren Kapiteln dieser Arbeit wird jedoch im allgemeinen von einem unpolaren, ionenfreien Lösungsmittel ausgegangen.

2.2.1 Geladene Partikel in ionenfreien, unpolaren Lösungsmitteln

In einem ionenfreien, unpolaren Medium wie z.B. flüssigem Stickstoff suspendierte Partikel sind im Normalfall elektrisch neutral [18]. Die Partikel können jedoch durch verschiedene Mechanismen gezielt elektrisch geladen werden [18, 44, 45]. Eine Möglichkeit für eine solche gezielte Aufladung ist z.B., die Suspension an Elektroden vorbeizuführen, die dann bei Kontakt zwischen den Partikeln und der Elektrode Ladungen auf die Partikel übertragen. Eine weitere Möglichkeit ist die Aufladung der Partikel durch einen reibenden Kontakt, in dem z.B. die Suspension mit einer Ultra-Torax-Vorrichtung gerührt wird.

Die elektrische Ladung der suspendierten Partikel erzeugt eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen ihnen. Die Kraft zwischen zwei geladenen Partikeln ergibt sich zu [22]

$$F_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{z_1 z_2 q_e^2}{r_{12}^2}. \quad (2.11)$$

Hierbei sind z_1 und z_2 die Ladungszahl der Partikel, q_e die elektrische Elementarladung, r_{12} der Partikelabstand und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Suspensionsmediums.

2.2.2 Geladene Partikel in polaren Lösungsmitteln

In einem polaren Lösungsmittel wie z.B. Wasser unterscheidet sich sowohl der Aufladungsmechanismus der suspendierten Partikel als auch die effektive Wechselwirkung zwischen den Partikeln vom Fall eines unpolaren Mediums. Insbesondere in Wasser liegen durch Dissoziation der Wassermoleküle positiv geladene H_3O^+ -Ionen und negativ geladene OH^- -Ionen vor, deren Konzentration durch den pH-Wert bzw. pOH-Wert angegeben wird [3]. Durch Zugabe von Elektrolyten kann die Ionen-Konzentration in einem weiten Bereich verändert werden.

Lagern sich an der Oberfläche eines suspendierten Partikels bevorzugt Ionen eines Typs an, so kommt es zu einer effektiven Ladung des Partikels. Ein weiterer möglicher Ladungsmechanismus ist die teilweise Dissoziation von Oberflächenmolekülen des suspendierten Partikels. Neben der relativ stabilen Schicht von Ionen eines Typs auf der Partikeloberfläche bildet sich eine diffusive Wolke entgegengesetzt geladener Ionen um das Partikel herum, die die Partikelladung kompensiert [56]. Diese Struktur wird als elektrostatische Doppelschicht bezeichnet.

Ionenverteilung um ein geladenes Partikel

Die Struktur der ein geladenes Partikel umgebenden Ionenwolke ist bestimmt durch ein Gleichgewicht aus diffusiver Bewegung (bestimmt durch die thermische Energie der Ionen) und deterministischer Bewegung (bestimmt durch Coulomb-Kräfte) und kann durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung beschrieben werden [21, 56].

Zur Herleitung der Poisson-Boltzmann-Gleichung soll angenommen werden, dass die Oberflächenladung des geladenen Partikels homogen auf der gesamten Partikeloberfläche verschmiert ist und die Ionen in der umgebenden Ionenwolke als Punktladungen betrachtet werden können. Es sei Φ_0 das elektrische Potenzial auf der Oberfläche des geladenen Partikels und $\Phi(r)$ das Potenzial in einem Abstand r zur Oberfläche. Die Anzahlldichte $n_i(r)$ der Ionen vom Typ i mit Ladungszahl z_i ist dann bestimmt durch die Boltzmann-Verteilung

$$n_i(r) = n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i q_e \Phi(r)}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

Kapitel 2 Kräfte auf suspendierte Teilchen

n_{i0} ist dabei die ungestörte Anzahldichte der Ionen vom Typ i in großer Entfernung zur Partikeloberfläche.

Das Potenzial $\Phi(r)$ hängt von der umgebenden Ladungsdichte (und damit von der Verteilung der Ionen in der Suspension) ab und ist zunächst unbekannt. Die Ladungsdichte ρ an einem Ort im Lösungsmittel ergibt sich durch die Summation

$$\rho = \sum_i n_i z_i q_e. \quad (2.13)$$

Das Potenzial Φ folgt aus der Poisson-Gleichung [34]

$$\Delta\Phi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (2.14)$$

Einsetzen der Boltzmann-Verteilung (2.12) in die Poisson-Gleichung (2.14) führt zur Poisson-Boltzmann-Gleichung für das Coulomb-Potenzial:

$$\Delta\Phi = -\frac{q_e}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i n_{i0} z_i \exp\left(\frac{-z_i q_e \Phi}{k_B T}\right) \quad (2.15)$$

Eine allgemeine analytische Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung ist nicht bekannt, so dass sie im Regelfall numerisch gelöst werden muß [56, 21]. Es existieren jedoch analytische Näherungslösungen für schwache Potenziale oder symmetrische Elektrolyte:

- Debye-Hückel-Approximation

Für schwache Potenziale ($z_i e \Phi \ll k_B T$) kann die Exponentialfunktion in der Poisson-Boltzmann-Gleichung entwickelt werden. Man erhält dann für das Potenzial $\Phi(r)$ nahe eines geladenen kugelförmigen Partikels [56]:

$$\Phi = \Phi_0 \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r/a} \quad (2.16)$$

mit

$$\kappa^2 = \frac{q_e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} \sum_i n_{i0} z_i^2. \quad (2.17)$$

a ist dabei der Radius des kugelförmigen Partikels, r der Abstand zum Partikelzentrum. Die Länge $1/\kappa$ wird üblicherweise als Dicke der elektrostatischen Doppelschicht interpretiert.

- Gouy-Chapman-Theorie

In der Gouy-Chapman-Theorie wird ein symmetrisches Elektrolyt angenommen, d.h. die Ladungszahl der gegennamig geladenen Ionen (und damit auch Ihre Anzahl in einem insgesamt elektrisch neutralen Medium) ist gleich: $z_+ = z_- = z$ und $n_{+0} = n_{-0} = n_0$. In diesem speziellen Fall vereinfacht sich die Poisson-Boltzmann-Gleichung zu [56]:

$$\Delta \Phi = -\frac{2ze_q n_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \sinh\left(-\frac{ze_q \Phi}{k_B T}\right). \quad (2.18)$$

Eine analytische Lösung von Gleichung (2.18) ist nur für plattenförmige Geometrien, aber nicht für das Potenzial um ein kugelförmiges Partikel herum bekannt.

Die Überlappung der elektrostatischen Doppelschichten benachbarter Partikel führt zu einer abstoßenden Wechselwirkung, die jedoch im Vergleich zu (2.11) nur eine kurze Reichweite hat. Dies liegt in der endlichen Ausdehnung der elektrostatischen Doppelschicht begründet.

In der DLVO-Theorie (die von Derjaguin und Landau sowie Verwey und Overbeek unabhängig voneinander entwickelt wurde) werden das abstoßende Potenzial durch überlappende Doppelschichten und das anziehende van der Waals-Potenzial addiert, um eine Vorhersage über die Stabilität der Suspension gegenüber Partikelagglomeration zu erzielen [56].

2.3 Brownsche Kräfte

Die erste Beschreibung der thermischen Bewegung mikroskopisch kleiner Partikel in einer Suspension wird dem Botaniker Robert Brown (1828) zugeschrieben. Einstein [1] lieferte 1905 eine mathematische Theorie der Brownschen Bewegung, in der er die Partikelbewegung mit der thermischen Bewegung umliegender Flüssigkeitsmoleküle verknüpfte und durch Kollisionen zwischen Partikel und Flüssigkeitsmolekülen erklärte. Einleitende Beschreibungen in die Theorie der Brownschen Bewegung können beispielsweise in den Büchern von van de Ven [21], Russel et al. [61] und Ross und Morrison [56] gefunden werden.

Kapitel 2 Kräfte auf suspendierte Teilchen

Für die (eindimensionale) mittlere Verschiebung x , die ein Brownsches Partikel in der Zeit t erfährt, ergibt sich

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (2.19)$$

mit der Diffusionskonstanten

$$D = \mu k_B T. \quad (2.20)$$

Hierbei ist μ die Mobilität des Partikels, auf deren Berechnung detailliert in Kapitel 3 eingegangen wird. Hier kann zunächst angenommen werden, dass für ein kugelförmiges Partikel mit Radius a in einer Flüssigkeit der Viskosität η die Mobilität durch $\mu = (6\pi\eta a)^{-1}$ gegeben ist.

Neben der Translationsbewegung kommt es auch zu einer Brownschen Rotationsbewegung des Partikels. Analog zu Gleichung (2.19) ergibt sich für den mittleren Rotationswinkel ϕ :

$$\phi = \sqrt{2 \frac{k_B T}{8\pi\eta a^3} t}. \quad (2.21)$$

In Kapitel 4 wird gezeigt werden, dass die Aggregationsdynamik elektrisch gleichnamig geladener, suspendierter Partikel im wesentlichen durch das Zusammenspiel von van der Waals-Kraft, Coulomb-Kraft und Brownscher Bewegung bestimmt wird.

2.4 Weitere Kräfte

Es gibt noch weitere Kräfte, die die Bewegung der Partikel in einer Suspension beeinflussen. Hier ist zunächst die hydrodynamische Reibungskraft zu nennen, die einer Relativbewegung zwischen Partikel und umgebendem Suspensionsmedium entgegenwirkt. Zudem führt eine Relativbewegung zwischen Partikel und Fluid - vermittelt durch die Zähigkeit innerhalb des Fluids - zu einem das Partikel umgebenden Geschwindigkeitsfeld in der Flüssigkeit. Befinden sich weitere Partikel in der Nähe, so führt die Überlagerung dieser Geschwindigkeitsfelder zu einer effektiven hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Diese hydrodynamische Wechselwirkung wird in Kapitel 3 detailliert besprochen.

Weitere auf die Partikel wirkende Kräfte spielen in den in dieser Arbeit untersuchten Modellen keine Rolle. Der Vollständigkeit halber sollen jedoch noch weitere, potenziell wichtige Kräfte aufgezählt werden:

- **Magnetische Wechselwirkungskräfte**
Analog einer elektrischen Ladung können die Partikel auch ein permanentes magnetisches Moment tragen. In Abhängigkeit von der Partikelorientierung kommt es dann zu anziehenden bzw. abstoßenden Kräften zwischen den Partikeln. Suspensionen mit magnetischen Partikeln wurden unter anderem von Morimoto et al. [23] und Gunal et al. [63] untersucht.
- **Gravitation**
Durch das Schwerfeld der Erde unterliegen alle Partikel in einer Suspension der Gravitationskraft, die bei genügender Partikelmasse zu einer Sedimentation führt. Die Brownsche Bewegung wirkt bei Partikeln geringer Masse der Sedimentation entgegen.
- **Äußere elektromagnetische Felder**
Neben der Wechselwirkung zwischen elektrisch geladenen oder magnetischen Partikeln untereinander können diese auch durch äußere elektromagnetische Felder beeinflusst werden. Dabei kann durch statische Felder analog der Gravitation eine Sedimentation der Partikel erzeugt werden, während durch zeitlich oder räumlich veränderliche Felder gezielte Partikelbewegungen in der Suspension gesteuert werden können.

Kapitel 3

Hydrodynamik

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, welche Wechselwirkungen zwischen den bewegten Partikeln durch das umgebende Fluid vermittelt werden. Die Bewegung der Partikel in der Flüssigkeit ist dadurch bestimmt, dass die Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und umgebender Flüssigkeit auf der Partikeloberfläche verschwindet. Vermittelt durch die Zähigkeit des Fluids erzeugt also die Bewegung eines Partikels im umgebenden Fluid ein Geschwindigkeitsfeld.

In Abschnitt 3.1 werden zunächst die zur Beschreibung der Fluidodynamik benötigten Gleichungen vorgestellt. Es zeigt sich, dass neben der Kontinuitätsgleichung die lineare Stokes-Gleichung zur Beschreibung der Fluidodynamik geeignet ist. Der vorgestellte Oseen-Tensor dient analog einer Greensfunktion zur Lösung von Randwertproblemen der Stokes-Gleichung.

Abschnitt 3.2 behandelt die Bewegung eines einzelnen Partikels durch ein Fluid. Hier wird zunächst das Geschwindigkeitsfeld berechnet, das durch die Bewegung des Partikels in einem ansonsten ruhenden Fluid verursacht wird. Mit Hilfe des danach vorgestellten Faxenschen Theorems kann die Reibungskraft auf ein Partikel in einer bewegten Flüssigkeit berechnet werden. Die folgende Beschreibung der Multipolentwicklung des Geschwindigkeitsfeldes um ein bewegtes Partikel herum führt dann zur Definition der Mobilitäts- und Reibungsmatrix.

Im folgenden Abschnitt 3.3 werden die Begriffe der Mobilitäts- und Reibungsmatrix auf Systeme mit vielen Teilchen erweitert und drei verschiedene Modelle zu ihrer Berechnung vorgestellt: Zuerst ein Verfahren von Jones

und Schmitz [53], das die Mobilitätsmatrix eines Vielteilchensystems additiv aus Zwei-Partikel-Wechselwirkungen bestimmt. In einem weiteren, von Mazur und van Saarloos [49] vorgestellten Modell, wird die additive Berechnung der Mobilitätsmatrix um 3- und 4-Partikel-Wechselwirkungen erweitert. Schließlich wird das Verfahren von Jeffrey und Onishi [14] zur Berechnung der Reibungsmatrix in einem Zwei-Partikel-System vorgestellt. Durch Invertierung der aus Zwei-Partikel-Beiträgen zusammengesetzten Vielteilchen-Reibungsmatrix ergibt sich dann eine Mobilitätsmatrix mit Vielteilchen-Charakter.

Die vorgestellten Verfahren werden in Abschnitt 3.4 zunächst auf einige Systeme mit einer symmetrischen Anordnung von elektrisch geladenen Partikeln angewendet. Dabei stellt sich heraus, dass die Verfahren zur direkten Berechnung der Mobilitätsmatrix bei geringen Partikelabständen zu unphysikalischen Ergebnissen führen können. Das Verfahren von Jeffrey und Onishi zeigt dieses Artefakt nicht. Im zweiten Teil des Abschnitts werden die Berechnungsverfahren auf Systeme mit gitterförmig angeordneten Partikeln angewendet. Hier ergibt sich, dass unphysikalische Ergebnisse auch in Systemen mit geringer Dichte zu erwarten sind, wenn die Teilchenzahl genügend groß ist.

3.1 Grundlagen der hydrodynamischen Beschreibung

3.1.1 Die Stokesgleichung

Grundlage für die Beschreibung der Dynamik eines inkompressiblen Newtonschen Fluids sind die Kontinuitätsgleichung und die Navier-Stokes-Gleichung [55, 16, 10]. Die Kontinuitätsgleichung beschreibt die Massenerhaltung des Fluids:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0. \quad (3.1)$$

Hierbei sind $\rho(\vec{r}, t)$ die Massendichte und $\vec{v}(\vec{r}, t)$ die Geschwindigkeit des Fluids am Ort \vec{r} zur Zeit t . Für inkompressible Flüssigkeiten ist die Dichte ρ konstant, so dass sich die Kontinuitätsgleichung vereinfacht zu

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0. \quad (3.2)$$

3.1 Grundlagen der hydrodynamischen Beschreibung

Wendet man das 2. Newtonsche Axiom auf ein Volumenelement des Fluids an, so ergibt sich

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = \vec{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \vec{f}_{\text{ext}}. \quad (3.3)$$

Hierbei ist $\boldsymbol{\sigma}$ der Spannungstensor innerhalb des Fluids und \vec{f}_{ext} eine eventuell vorhandene externe Kraftdichte wie z.B. die Gravitation.

In einer statischen Flüssigkeit ist der Spannungstensor nur durch den hydrostatischen Druck p gegeben:

$$\sigma_{\alpha\beta} = -p\delta_{\alpha\beta}$$

$\delta_{\alpha\beta}$ bezeichnet hierbei das Kronecker-Symbol. In einer bewegten Flüssigkeit kommt, bedingt durch die Zähigkeit des Fluids, ein deviatorischer Beitrag $\boldsymbol{\sigma}'$ zum Spannungstensor hinzu:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma'_{\alpha\beta} - p\delta_{\alpha\beta}$$

Ist der Zähigkeitsspannungstensor $\boldsymbol{\sigma}'$ proportional zum Deformationsraten-tensor \boldsymbol{e} eines Fluidelements, so spricht man von einem Newton'schen Fluid. Für inkompressible, isotrope Newton'sche Flüssigkeiten gilt

$$\sigma'_{\alpha\beta} = 2\eta e_{\alpha\beta} = \eta \left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial r_\alpha} \right). \quad (3.4)$$

Die Materialkonstante η ist die (dynamische) Viskosität des Fluids. Durch Einsetzen von (3.4) in (3.3) erhält man die Navier-Stokes-Gleichung:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p + \eta \Delta \vec{v} + \vec{f}_{\text{ext}} \quad (3.5)$$

Die Navier-Stokes-Gleichung kann in eine dimensionslose Form gebracht werden, indem eine Referenzlänge ℓ und eine Referenzgeschwindigkeit v_0 eingeführt werden (was gleichzeitig zu einer Referenzzeitskala ℓ/v_0 führt). Mit den damit reskalierten Größen $\tilde{x} = x/\ell$, $\tilde{v} = v/v_0$, $\tilde{t} = v_0 t/\ell$, $\tilde{p} = \ell p/\eta v_0$ und $\tilde{f} = \ell f/\rho v_0^2$ findet man:

$$Re \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{t}} + (\tilde{v} \cdot \tilde{\nabla}) \tilde{v} \right) = -\tilde{\nabla} \tilde{p} + \tilde{\Delta} \tilde{v} + Re \tilde{f}_{\text{ext}}. \quad (3.6)$$

Kapitel 3 Hydrodynamik

Die Reynoldszahl

$$Re = \frac{\ell v_0 \rho}{\eta} \quad (3.7)$$

gibt dabei das Verhältnis von Trägheit und Viskosität wieder. Für Reynoldszahlen $Re \ll 1$ kann die linke Seite von Gleichung (3.6) vernachlässigt werden. Die Navier-Stokes-Gleichung vereinfacht sich dann zur linearen Stokes-Gleichung:

$$-\vec{\nabla} p + \eta \Delta \vec{v} + \rho \vec{f}_{\text{ext}} = 0. \quad (3.8)$$

Im folgenden werden die Gleichungen (3.2) und (3.8) dazu verwendet, die Dynamik des untersuchten Fluids zu beschreiben.

3.1.2 Lösung der Stokes-Gleichung für eine Punktkraft

Analog zur Elektrostatik, in der die Greensfunktion als Lösung der Poisson-Gleichung für eine Punktladung eine große Bedeutung hat [34], ist die Lösung der Stokes-Gleichung für eine Punktkraft von besonderem Interesse. Wir suchen zunächst die Lösung der Stokes-Gleichung für eine einzelne Punktkraft, die auf eine unendlich ausgedehnte und im Unendlichen ruhende Flüssigkeit wirkt¹:

$$\vec{\nabla} \cdot \sigma = \eta \Delta \vec{v} - \vec{\nabla} p = -\vec{F} \delta(\vec{r}) \quad (3.9)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist gegeben [55, 10] durch den Oseen-Tensor \mathbf{G} :

$$\vec{v}(\vec{r}) = \mathbf{G}(\vec{r}) \cdot \frac{\vec{F}}{8\pi\eta} \quad (3.10)$$

mit

$$G_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{r^3} r_\alpha r_\beta \quad (3.11)$$

Das zu der Lösung gehörige Druckfeld $p(\vec{r})$, Vortizitätsfeld $\vec{\omega}(\vec{r})$ und der Spannungstensor $\sigma(\vec{r})$ ergeben sich aus

$$p(\vec{r}) = \vec{P}(\vec{r}) \cdot \frac{\vec{F}}{8\pi} \quad P_\alpha(\vec{r}) = 2 \frac{r_\alpha}{r^3} + P_\alpha^\infty \quad (3.12)$$

¹In [10], Kapitel 6.4 finden sich auch Ausdrücke für den Oseen-Tensor nahe einer Wand und in einem unendlich ausgedehnten, zweidimensionalen System.

3.1 Grundlagen der hydrodynamischen Beschreibung

$$\vec{\omega}(\vec{r}) = \mathbf{\Omega}(\vec{r}) \cdot \frac{\vec{F}}{8\pi\eta} \quad \Omega_{\alpha\beta}(\vec{r}) = 2\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{r_\gamma}{r^3} \quad (3.13)$$

$$\sigma(\vec{r}) = \mathbf{T}(\vec{r}) \cdot \frac{\vec{F}}{8\pi} \quad T_{\alpha\beta\gamma}(\vec{r}) = -6 \frac{r_\alpha r_\beta r_\gamma}{r^5}. \quad (3.14)$$

In Gleichung (3.13) wird gemäß der Einstein'schen Konvention über den doppelt vorkommenden Index γ summiert. $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ bezeichnet den Levi-Civita-Tensor.

Setzt man Gleichung (3.11) in Gleichung (3.10) ein, ergibt sich das durch eine Punktkraft verursachte Geschwindigkeitsfeld zu:

$$\vec{v}(\vec{r}) = \frac{\vec{F}}{8\pi\eta r} + \frac{(\vec{F} \cdot \vec{r})\vec{r}}{8\pi\eta r^3}. \quad (3.15)$$

Gleichung (3.10) wird in der Literatur häufig als Stokeslet bezeichnet.

In den folgenden Abschnitten werden die Ableitungen des Oseen-Tensors nach dem Ort benötigt werden, sie lauten:

$$\frac{\partial}{\partial r_\gamma} \mathbf{G} = G_{\alpha\beta,\gamma} = -\frac{1}{r^3} \delta_{\alpha\beta} r_\gamma + \frac{1}{r^3} (\delta_{\alpha\gamma} r_\beta + \delta_{\beta\gamma} r_\alpha) - \frac{3}{r^5} r_\alpha r_\beta r_\gamma \quad (3.16)$$

$$\Delta \mathbf{G} = G_{\alpha\beta,\gamma\gamma} = \frac{2}{r^3} \delta_{\alpha\beta} - \frac{6}{r^5} r_\alpha r_\beta. \quad (3.17)$$

3.2 Bewegung eines einzelnen Partikels durch ein Fluid

3.2.1 Das Geschwindigkeitsfeld um eine sich bewegendes Kugel

Zunächst soll das Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(\vec{r})$ beschrieben werden, das sich um eine mit der konstanten Geschwindigkeit \vec{U} durch eine unendlich ausgedehnte Flüssigkeit bewegte Kugel mit Radius a bildet. Schlupf zwischen der bewegten Flüssigkeit und der Kugeloberfläche soll nicht vorkommen (no-slip-Randbedingung). Auf die Flüssigkeit sollen außer den Kontaktkräften mit der Kugeloberfläche keine weiteren Kräfte einwirken.

Die Kontinuitäts- und die Stokes-Gleichung für das stationäre Geschwindigkeits- und Druckfeld der Flüssigkeit um die Kugel herum lauten:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (3.18)$$

$$\eta \Delta \vec{v} - \vec{\nabla} p = 0 \quad (3.19)$$

Das Koordinatensystem soll so gewählt werden, dass sich der Mittelpunkt der Kugel im Koordinatenursprung befindet. Das Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(\vec{r})$ muss zwei Randbedingungen erfüllen:

$$\vec{v}(\vec{r}) = \vec{U} \quad \text{für} \quad |\vec{r}| = a \quad (3.20)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \vec{v}(\vec{r}) = 0 \quad (3.21)$$

Die Lösung der Stokes'schen Gleichung mit diesen Randbedingungen lautet [16]:

$$\vec{v}(\vec{U}, \vec{r}) = \frac{3a}{4} \left(\frac{\vec{U}}{r} + \frac{(\vec{U} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^3} + \frac{a^2 \vec{U}}{3r^3} - \frac{a^2 (\vec{U} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right) \quad (3.22)$$

Unter der Annahme, dass sich die Kugel aufgrund einer konstanten externen Kraft \vec{F} bewegt und sich diese externe Kraft im Gleichgewicht mit der Reibungskraft auf die Kugel befindet, lautet die Kugelgeschwindigkeit $\vec{U} = \vec{F}/6\pi\eta a$ (siehe nächster Abschnitt). Aus Gleichung (3.22) ergibt sich

$$\vec{v}(\vec{F}, \vec{r}) = \frac{1}{8\pi\eta} \left(\frac{1}{r} \mathbf{1} + \frac{\vec{r}\vec{r}}{r^3} + \frac{a^2}{3r^3} \mathbf{1} - \frac{a^2 \vec{r}\vec{r}}{r^5} \right) \vec{F}. \quad (3.23)$$

3.2 Bewegung eines einzelnen Partikels durch ein Fluid

Hierbei bedeutet $\vec{r}\vec{r}$ das äußere (dyadische) Produkt des Vektors \vec{r} mit sich selbst: $(\vec{r}\vec{r})_{\alpha\beta} = r_\alpha r_\beta$. Das Geschwindigkeitsfeld in Gleichung (3.23) setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Der erste Teil entspricht dem Geschwindigkeitsfeld einer Punktkraft (Gleichung (3.11)) und fällt mit zunehmendem Abstand r vom Kugelzentrum wie r^{-1} ab. Der zweite Teil fällt wie r^{-3} ab und stellt sicher, dass auf der Kugeloberfläche die no-slip-Randbedingung erfüllt ist.

3.2.2 Faxens Theorem

Stokes [20] veröffentlichte 1851 eine Formel für die Reibungskraft auf eine Kugel, die durch eine inkompressible, viskose Flüssigkeit bewegt wird. Dabei wird angenommen, dass die Flüssigkeit in Abwesenheit der Kugel ruhen würde. Er erhielt für die Kraft auf eine stationär mit der Geschwindigkeit \vec{U} bewegte Kugel

$$\vec{F} = -6\pi\eta a \vec{U}. \quad (3.24)$$

Faxen berechnete die Kraft auf eine ortsfeste Kugel, die sich in einem inhomogenen, externen Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}_{\text{ext}}(\vec{r})$ befindet [12, 32]. \vec{v}_{ext} ist dabei das ungestörte Geschwindigkeitsfeld, das sich in Abwesenheit der Kugel ausbilden würde. Die Kraft auf die Kugel ergibt sich zu:

$$\vec{F} = 6\pi\eta a \frac{1}{4\pi a^2} \int_S \vec{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) dS = 6\pi\eta a \langle \vec{v}_{\text{ext}} \rangle_S \quad (3.25)$$

Die Integration erfolgt über die Oberfläche S des Partikels, die Geschwindigkeit \vec{U} aus dem Stokes'schen Reibungsgesetz wird also ersetzt durch die mittlere Geschwindigkeit $\langle \vec{v}_{\text{ext}} \rangle_S$ des ungestörten externen Geschwindigkeitsfeldes auf der Kugeloberfläche. Gleichung (3.25) wird in der Literatur als Faxens Theorem bezeichnet.

Setzt man in Gleichung (3.25) eine Taylor-Entwicklung des externen Geschwindigkeitsfeldes ein, so findet man die folgende, häufig verwendete Form:

$$\vec{F} = 6\pi\eta a \left(\vec{v}_{\text{ext}}(\vec{R}) + \frac{1}{6} a^2 \Delta \vec{v}_{\text{ext}}(\vec{r})|_{\vec{r}=\vec{R}} + \dots \right) \quad (3.26)$$

Dabei ist \vec{R} der Ort des Kugelzentrums.

Mazur und Bedeaux [48] erweiterten Faxens Theorem auf eine mit der Geschwindigkeit $\vec{U}(t) \propto \cos(\omega t)$ oszillierend bewegte Kugel in einem inhomogenen, zeitabhängigen, externen Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$. Felderhof [8, 9] berechnet darüber hinaus die Oberflächenkräfte auf ein bewegtes Partikel mit verschiedenen Randbedingungen, insbesondere einer nicht verschwindenden Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Flüssigkeit auf der Partikeloberfläche.

3.2.3 Multipolentwicklung des Geschwindigkeitsfeldes

Bei der Bewegung eines Partikels durch ein umgebendes Fluid ist die Wechselwirkung zwischen beiden auf der Partikeloberfläche lokalisiert. Dies legt den Gedanken nahe, dass das erzeugte Geschwindigkeitsfeld durch eine Dichte von Punktkräften beschrieben werden kann, die ebenfalls auf der Partikeloberfläche lokalisiert sind.

Tatsächlich ist das Geschwindigkeitsfeld an einem Ort \vec{r}_0 außerhalb des Partikels gegeben durch [55]:

$$\vec{v}(\vec{r}_0) = \vec{v}_{\text{ext}}(\vec{r}_0) - \frac{1}{8\pi\eta} \oint_{S_p} \mathbf{G}(\vec{r}_0 - \vec{r}) \cdot (\boldsymbol{\sigma}(\vec{r}) \cdot \vec{n}) dS(\vec{r}), \quad (3.27)$$

wobei \vec{r} ein Punkt auf der Oberfläche S_p des Partikels und \vec{n} der Normalenvektor der Oberfläche ist. $\vec{v}_{\text{ext}}(\vec{r}_0)$ ist das Geschwindigkeitsfeld der Flüssigkeit in Abwesenheit des Partikels.

Durch eine Taylor-Entwicklung des Oseen-Tensors erhält man, analog zu der aus der Elektrostatik bekannten Multipolentwicklung des elektrischen Feldes einer Ladungsdichte, eine Multipolentwicklung [55, 10] für das Geschwindigkeitsfeld um das Partikel herum:

$$v_\alpha(\vec{r}_0) = v_{\text{ext},\alpha}(\vec{r}_0) - \frac{1}{8\pi\eta} G_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) F_\beta + \frac{1}{8\pi\eta} G_{\alpha\beta,\gamma}(\vec{r}_0) D_{\beta\gamma} + \dots \quad (3.28)$$

mit

$$F_\beta = \oint_{S_p} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{n})_\beta dS \quad (3.29)$$

$$D_{\beta\gamma} = \oint_{S_p} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{n})_\beta r_\gamma dS \quad (3.30)$$

3.2 Bewegung eines einzelnen Partikels durch ein Fluid

Der führende Term der Entwicklung ist das Geschwindigkeitsfeld einer Punktkraft der Stärke \vec{F} , die der gesamten von der Flüssigkeit auf das Partikel ausgeübten Kraft entspricht. Dieser Term fällt nach außen wie r^{-1} ab.

Der nächste Term ist das Geschwindigkeitsfeld eines Kraftdipols D , das wie r^{-2} nach außen abfällt. Der isotrope Anteil von D ist ohne dynamische Bedeutung, da $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{G} = 0$. Der übrige Teil von $D_{\beta\gamma}$ kann in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil aufgespalten werden:

$$D_{\beta\gamma} - \frac{1}{3}D_{\alpha\alpha}\delta_{\beta\gamma} = S_{\beta\gamma} + T_{\beta\gamma} \quad (3.31)$$

mit

$$S_{\beta\gamma} = \frac{1}{2} \oint_{S_p} [(\boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{n})_{\beta} r_{\gamma} + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{n})_{\gamma} r_{\beta}] dS - \frac{1}{3} \oint_{S_p} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{n}) \cdot \vec{r} dS \delta_{\gamma\beta} \quad (3.32)$$

$$T_{\beta\gamma} = \frac{1}{2} \oint_{S_p} [(\boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{n})_{\beta} r_{\gamma} - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{n})_{\gamma} r_{\beta}] dS \quad (3.33)$$

Der antisymmetrische Anteil $T_{\beta\gamma}$ gibt das gesamte von der Flüssigkeit auf das Partikel ausgeübte Drehmoment \vec{T} wieder:

$$-\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} T_{\beta\gamma} = -\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \oint_{S_p} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{n})_{\beta} r_{\gamma} dS = (\vec{T})_{\alpha} \quad (3.34)$$

Das dem symmetrischen Anteil $S_{\beta\gamma}$ zugeordnete Geschwindigkeitsfeld in der Flüssigkeit entspricht einer Scherströmung.

3.2.4 Mobilitäts- und Reibungsmatrix

Mit der im letzten Abschnitt vorgestellten Multipolentwicklung des Geschwindigkeitsfeldes um ein Partikel herum gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen den Momenten der Kraftdichte, die von der Flüssigkeit auf das Partikel ausgeübt werden, und dem Geschwindigkeitsfeld in der Flüssigkeit. Wird die Bewegung des Partikels durch eine extern auf es einwirkende Kraft \vec{F} und ein externes Drehmoment \vec{T} verursacht, so stellt sich die Translationsgeschwindigkeit \vec{U} und Rotationsgeschwindigkeit $\vec{\Omega}$ des Partikels so ein,

Kapitel 3 Hydrodynamik

dass \vec{F} und \vec{T} von der hydrodynamischen Reibungskraft balanciert werden. Es gibt den linearen Zusammenhang [55]:

$$\begin{pmatrix} \vec{U} - \vec{v}_0 \\ \vec{\Omega} - \vec{\omega}_0 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\mu}^{tt} & \boldsymbol{\mu}^{tr} & \dots \\ \boldsymbol{\mu}^{rt} & \boldsymbol{\mu}^{rr} & \dots \\ \vdots & \vdots & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{F} \\ \vec{T} \\ \vdots \end{pmatrix} = \boldsymbol{\mu} \cdot \begin{pmatrix} \vec{F} \\ \vec{T} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

$\vec{v}_0(\vec{R})$ und $\vec{\omega}_0(\vec{R}) = \frac{1}{2}\vec{\nabla} \times \vec{v}_0(\vec{R})$ sind dabei die Geschwindigkeit und Vortizität des externen Geschwindigkeitsfeldes \vec{v}^∞ am Ort \vec{R} des Partikels:

$$\vec{v}^\infty(\vec{r}) = \vec{v}_0(\vec{R}) + \vec{\omega}_0(\vec{R}) \times (\vec{r} - \vec{R}) + \dots \quad (3.36)$$

Die Matrix $\boldsymbol{\mu}$ ist die Gesamt-Mobilitätsmatrix. Sie unterteilt sich in Untermatrizen $\boldsymbol{\mu}^{tt}$, $\boldsymbol{\mu}^{tr}$, usw., wobei die Superskripte für Translation (t) und Rotation (r) stehen. Die durch Punkte angedeuteten weiteren Untermatrizen der Mobilitätsmatrix balancieren höhere Momente der Kraftdichte auf der Partikeloberfläche und weitere Terme des externen Geschwindigkeitsfeldes (3.36).

$\boldsymbol{\mu}^{tt}$, $\boldsymbol{\mu}^{tr}$, $\boldsymbol{\mu}^{rt}$ und $\boldsymbol{\mu}^{rr}$ sind jeweils 3×3 -Matrizen. Sie erfüllen für beliebige Partikelformen die Symmetrieeigenschaften [55, 16]:

$$\mu_{\alpha\beta}^{tt} = \mu_{\beta\alpha}^{tt} \quad (3.37)$$

$$\mu_{\alpha\beta}^{tr} = \mu_{\beta\alpha}^{rt} \quad (3.38)$$

$$\mu_{\alpha\beta}^{rr} = \mu_{\beta\alpha}^{rr} \quad (3.39)$$

$\eta\boldsymbol{\mu}^{tt}$ hat die Dimension (Länge) $^{-1}$, $\eta\boldsymbol{\mu}^{tr}$ und $\eta\boldsymbol{\mu}^{rt}$ die Dimension (Länge) $^{-2}$ und $\eta\boldsymbol{\mu}^{rr}$ die Dimension (Länge) $^{-3}$.

Für ein kugelförmiges Partikel mit Radius a gilt [53]:

$$\boldsymbol{\mu}^{tt} = \frac{1}{6\pi\eta a} \mathbf{1} \quad (3.40)$$

$$\boldsymbol{\mu}^{rr} = \frac{1}{8\pi\eta a^3} \mathbf{1} \quad (3.41)$$

$$\boldsymbol{\mu}^{rt} = \boldsymbol{\mu}^{tr} = \mathbf{0} \quad (3.42)$$

wobei $\mathbf{1}$ die Einheitsmatrix und $\mathbf{0}$ die Null-Matrix ist.

3.2 Bewegung eines einzelnen Partikels durch ein Fluid

Reibungsmatrix

Die Mobilitätsmatrix $\boldsymbol{\mu}$ in Gleichung (3.35) ermöglicht die direkte Berechnung der Partikelgeschwindigkeit \vec{U} und $\vec{\Omega}$, wenn die externe Kraft \vec{F} und das Drehmoment \vec{T} bekannt sind. Umgekehrt kann mit der zu $\boldsymbol{\mu}$ inversen Reibungsmatrix \mathbf{Z} Reibungskraft und -drehmoment auf ein mit der Geschwindigkeit \vec{U} und $\vec{\Omega}$ bewegtes Partikel berechnet werden:

$$\begin{pmatrix} \vec{F} \\ \vec{T} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{Z}^{tt} & \mathbf{Z}^{tr} & \dots \\ \mathbf{Z}^{rt} & \mathbf{Z}^{rr} & \dots \\ \vdots & \vdots & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{U} - \vec{v}_0 \\ \vec{\Omega} - \vec{\omega}_0 \\ \vdots \end{pmatrix} = \mathbf{Z} \cdot \begin{pmatrix} \vec{U} - \vec{v}_0 \\ \vec{\Omega} - \vec{\omega}_0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

3.3 Hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikeln

3.3.1 Die Mobilitätsmatrix in Vielteilchen-Systemen

Das Konzept der Reibungs- und Mobilitätsmatrix eines Partikels aus Abschnitt 3.2.4 kann auf Mehr-Partikel-Systeme ausgeweitet werden. Für ein 2-Partikel-System ergibt sich für die Translations- und Rotationsgeschwindigkeiten $\vec{U}_1, \vec{U}_2, \vec{\Omega}_1$ und $\vec{\Omega}_2$ der folgende Zusammenhang mit den externen Kräften \vec{F}_1 und \vec{F}_2 sowie Drehmomenten \vec{T}_1 und \vec{T}_2 :

$$\begin{pmatrix} \vec{U}_1 \\ \vec{U}_2 \\ \vec{\Omega}_1 \\ \vec{\Omega}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_{11}^{tt} & \mu_{12}^{tt} & \mu_{11}^{tr} & \mu_{12}^{tr} \\ \mu_{21}^{tt} & \mu_{22}^{tt} & \mu_{21}^{tr} & \mu_{22}^{tr} \\ \mu_{11}^{rt} & \mu_{12}^{rt} & \mu_{11}^{rr} & \mu_{12}^{rr} \\ \mu_{21}^{rt} & \mu_{22}^{rt} & \mu_{21}^{rr} & \mu_{22}^{rr} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{F}_1 \\ \vec{F}_2 \\ \vec{T}_1 \\ \vec{T}_2 \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

Die Gesamt-Mobilitätsmatrix für ein N-Partikel-System ergibt sich analog zu Gleichung (3.44). Es handelt sich dann um eine $2N \times 2N$ -Matrix, deren Einträge jeweils 3×3 -Untermatrizen sind.

Allgemein gelten für die Vielteilchen-Mobilitätsmatrix die folgenden zusätzlichen Symmetrieeigenschaften [53]:

$$(\mu_{ij}^{tt})_{\alpha\beta} = (\mu_{ji}^{tt})_{\beta\alpha} \quad (3.45)$$

$$(\mu_{ij}^{tr})_{\alpha\beta} = (\mu_{ji}^{rt})_{\beta\alpha} \quad (3.46)$$

$$(\mu_{ij}^{rr})_{\alpha\beta} = (\mu_{ji}^{rr})_{\beta\alpha} \quad (3.47)$$

Die Indizes $i, j \in \{1 \dots N\}$ bezeichnen dabei das Partikel, die Indizes $\alpha, \beta \in \{1, 2, 3\}$ die Komponente der jeweiligen Untermatrix.

Die zu μ inverse Vielteilchen-Reibungsmatrix \mathbf{Z} ergibt sich analog.

Zerlegung der Mobilitäts- und Reibungsmatrix

Die Mobilitäts- und Reibungsmatrizen eines Vielteilchensystems können zerlegt werden nach Termen, die einer Ein-Teilchen-, Zwei-Teilchen-, usw. bis

3.3 Hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikeln

hin zu einer N -Teilchen-Wechselwirkung zugeordnet werden können[53]. Die Mobilitätsmatrix z.B. hat dann die Form

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}^{(1)} + \boldsymbol{\mu}^{(2)} + \boldsymbol{\mu}^{(3)} + \dots \quad (3.48)$$

$\boldsymbol{\mu}^{(1)}$ ist der Einzelpartikel-Beitrag zur Mobilitätsmatrix. Der Translationsanteil ist gegeben durch

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt(1)} = \begin{cases} \frac{1}{6\pi\eta a_i} \mathbf{1} & \text{falls } i = j \\ \mathbf{0} & \text{falls } i \neq j \end{cases} \quad (3.49)$$

Der Beitrag $\boldsymbol{\mu}^{(2)}$ ist die 2-Teilchen-Wechselwirkung. Er ist von der Form

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{(2)} = \begin{cases} \sum_{k \neq i} \boldsymbol{\mu}_{ii}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) & \text{falls } i = j \\ \boldsymbol{\mu}_{ij}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) & \text{falls } i \neq j \end{cases} \quad (3.50)$$

Der 3-Teilchen-Beitrag $\boldsymbol{\mu}^{(3)}$ hat die Form

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{(3)} = \begin{cases} \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i, k} \boldsymbol{\mu}_{ii}^{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_k, \vec{r}_l) & \text{falls } i = j \\ \sum_{k \neq i, j} \boldsymbol{\mu}_{ij}^{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) & \text{falls } i \neq j \end{cases} \quad (3.51)$$

Die weiteren Vielteilchen-Beiträge der Mobilitätsmatrix ergeben sich analog. Ebenso ergibt sich eine analoge Zerlegung der Reibungsmatrix \mathbf{Z} .

3.3.2 Zwei-Partikel-Wechselwirkungsmodelle

In diesem Abschnitt werden Modelle vorgestellt, mit deren Hilfe die langreichweitige hydrodynamische Wechselwirkung zwischen zwei kugelförmigen Partikeln berechnet werden kann. Dabei wird stets angenommen, dass sich die beiden Partikel alleine in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit befinden.

Ist der Abstand h zwischen den Kugeloberflächen klein im Vergleich zum Radius a der Partikel, so kann die hydrodynamische Wechselwirkung durch Lubrikationskräfte beschrieben werden [55]. Bewegen sich beide Partikel entlang ihrer Verbindungslinie auf einander zu oder von einander weg, so ist die

Kapitel 3 Hydrodynamik

auf sie wirkende Kraft ihrer Relativgeschwindigkeit ΔU entgegengerichtet und divergiert bei Kontakt der Partikel:

$$\vec{F}_{\text{lub}} \propto -\frac{\Delta \vec{U}}{h} \quad (3.52)$$

Dieses Verhalten dominiert die Partikelwechselwirkung bei kleinen Abständen und wird von den im folgenden vorgestellten Modellen unterschiedlich gut wiedergegeben.

3.3.2.1 Das Zwei-Partikel-Modell von Kirkwood und Riseman

Kirkwood und Riseman [35] geben eine erste Abschätzung für den Translationsanteil μ^{tt} der Mobilitätsmatrix in einem 2-Partikel-System. Ihr Ausgangspunkt dafür ist die Annahme, dass die beiden Partikel auf die sie umgebende Flüssigkeit wie Punktkräfte wirken. Die Mobilitätsmatrix kann wie folgt berechnet werden.

Die beiden Partikel 1 und 2 befinden sich an den Orten \vec{R}_1 und \vec{R}_2 . Auf beide wirkt eine externe Kraft \vec{F}_1 bzw. \vec{F}_2 . Das durch Partikel 2 in der umgebenden Flüssigkeit induzierte Geschwindigkeitsfeld ist gegeben durch

$$\vec{v}(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi\eta} \mathbf{G}(\vec{r} - \vec{R}_2) \vec{F}_2 \quad (3.53)$$

wobei \mathbf{G} der in Gleichung (3.11) definierte Oseen-Tensor ist.

Die auf Partikel 1 wirkende Reibungskraft $\vec{F}_{\text{ind},1}$ folgt aus Faxens Theorem (3.26):

$$\vec{F}_{\text{ind},1} = -6\pi\eta a_1 (\vec{U}_1 - \vec{v}(\vec{R}_1)) \quad (3.54)$$

wobei alle Terme höherer Ordnung der Taylor-Entwicklung vernachlässigt wurden.

Da im Fall der überdämpften Bewegung die auf Partikel 1 wirkende externe Kraft \vec{F}_1 und die Reibungskraft $\vec{F}_{\text{ind},1}$ entgegengesetzt gleich sein müssen, folgt

$$\vec{F}_1 = 6\pi\eta a_1 \left(\vec{U}_1 - \frac{1}{8\pi\eta} \mathbf{G}(\vec{R}_1 - \vec{R}_2) \vec{F}_2 \right) \quad (3.55)$$

3.3 Hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikeln

Durch Umstellen nach \vec{U} findet man die Mobilitätsmatrix

$$\boldsymbol{\mu}_{11}^{tt(1)} = \frac{1}{6\pi\eta a_1} \mathbf{1} \quad (3.56)$$

$$\boldsymbol{\mu}_{12}^{tt(1)} = \mathbf{0} \quad (3.57)$$

$$\boldsymbol{\mu}_{11}^{tt(2)} = \mathbf{0} \quad (3.58)$$

$$\boldsymbol{\mu}_{12}^{tt(2)} = \frac{1}{8\pi\eta r_{12}} \left(\mathbf{1} + \frac{\vec{r}_{12}\vec{r}_{12}}{r_{12}^2} \right) \quad (3.59)$$

mit $\vec{r}_{12} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$ und $r_{12} = |\vec{r}_{12}|$.

3.3.2.2 Zwei-Partikel-Mobilitätsmatrix von Jones und Schmitz

Jones und Schmitz [53] stellen ein im Prinzip beliebig genaues Verfahren vor, um die "grand mobility matrix" in einem System zweier kugelförmiger Partikel zu berechnen. Dabei wird die Mobilitätsmatrix $\boldsymbol{\mu}^{(2)}$ in eine Potenzreihe des Partikelabstands \vec{r}_{ij} entwickelt. Für zwei kugelförmige Partikel mit identischem Radius a und einer no-slip-Randbedingung auf der Partikeloberfläche werden in [53] explizite Ergebnisse für die Translation, Rotation und Wechselwirkung mit einer Scherströmung präsentiert. Da in dieser Arbeit nur die Translation und Rotation der Partikel von Interesse ist, werden im folgenden nur diese Mobilitätsmatrizen wiedergegeben.

Der Einzelpartikel-Anteil der Mobilitätsmatrix lautet:

$$\boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt(1)} = \frac{1}{6\pi\eta a} \mathbf{1} \quad (3.60)$$

$$\boldsymbol{\mu}_{ii}^{rr(1)} = \frac{1}{8\pi\eta a^3} \mathbf{1} \quad (3.61)$$

Der 2-Partikel-Anteil an der Mobilitätsmatrix hat sowohl für $i = j$ als auch für $i \neq j$ die Form:

$$\left(\boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt(2)} \right)_{\alpha\beta} = x_{ij}^{tt} \left(\frac{a}{r} \right) \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} + y_{ij}^{tt} \left(\frac{a}{r} \right) \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right) \quad (3.62)$$

$$\left(\boldsymbol{\mu}_{ij}^{tr(2)} \right)_{\alpha\beta} = y_{ij}^{tr} \left(\frac{a}{r} \right) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} r_\gamma \quad (3.63)$$

$$\left(\boldsymbol{\mu}_{ij}^{rt(2)} \right)_{\alpha\beta} = y_{ij}^{tr} \left(\frac{a}{r} \right) r_\gamma \varepsilon_{\gamma\alpha\beta} \quad (3.64)$$

$$\left(\boldsymbol{\mu}_{ij}^{rr(2)} \right)_{\alpha\beta} = x_{ij}^{rr} \left(\frac{a}{r} \right) \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} + y_{ij}^{rr} \left(\frac{a}{r} \right) \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right) \quad (3.65)$$

Kapitel 3 Hydrodynamik

wobei $\vec{r} = \vec{R}_j - \vec{R}_i$ und $r = |\vec{r}|$ ist. Die Indizes $i, j \in \{1, 2\}$ bezeichnen das Partikel, die Indizes α, β, γ die Komponenten der Tensoren und Vektoren. $\delta_{\alpha\beta}$ ist das Kronecker-Symbol, ε der Levi-Civita-Tensor. Gemäß der Einstein'schen Summenkonvention wird über den doppelt vorkommenden Index γ summiert. Die Funktionen $x_{ij}(a/r)$ und $y_{ij}(a/r)$ sind Potenzreihen in a/r und von der Form

$$4\pi\eta a \, x_{ij}^{tt} \left(\frac{a}{r} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} c_{ij,x,n}^{tt} \left(\frac{a}{r} \right)^n \quad (3.66)$$

$$4\pi\eta a \, y_{ij}^{tt} \left(\frac{a}{r} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} c_{ij,y,n}^{tt} \left(\frac{a}{r} \right)^n \quad (3.67)$$

$$8\pi\eta a^2 \, y_{ij}^{tr} \left(\frac{a}{r} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} c_{ij,y,n}^{tr} \left(\frac{a}{r} \right)^n \quad (3.68)$$

$$8\pi\eta a^3 \, x_{ij}^{rr} \left(\frac{a}{r} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} c_{ij,x,n}^{rr} \left(\frac{a}{r} \right)^n \quad (3.69)$$

$$8\pi\eta a^3 \, y_{ij}^{rr} \left(\frac{a}{r} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} c_{ij,y,n}^{rr} \left(\frac{a}{r} \right)^n \quad (3.70)$$

Die Tabellen 3.1 und 3.2 geben die aus [53] entnommenen Koeffizienten c_n für Potenzen bis $n = 20$ wieder.

3.3 Hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikeln

n	$c_{ii,x,n}^{tt}$	$c_{ii,y,n}^{tt}$	$c_{ij,x,n}^{tt}$	$c_{ij,y,n}^{tt}$	$c_{ii,y,n}^{tr}$	$c_{ij,y,n}^{tr}$
1			1	0.5		
2						-1
3			-0.6667	0.3333		
4	-2.5					
5						
6	3.667	-0.7083				
7			12.5		-3.25	
8	7	-0.8333				
9			-5		-9.5	
10	-55.67	-2.875				-2.5
11			-65.5	2.953	-21.75	
12	-73.58	-10.33				-6.219
13			113.7	14.99	-35.75	
14	192	-28.71				-6.625
15			457.5	52.51	-81	
16	-99.38	-74.54				-35.35
17			14.63	138.0	-364.6	
18	-1141	-223.2				-256.8
19			2142	317.1	-1768	
20	2335	-803.9				-1223

Tabelle 3.1: Koeffizienten c_n der Mobilitätsmatrix von Jones und Schmitz. Die angegebenen Werte gelten für zwei kugelförmige Partikel mit gleichem Radius a . Nicht aufgeführte Koeffizienten sind 0. Entnommen aus [53].

n	$c_{ii,x,n}^{rr}$	$c_{ii,y,n}^{rr}$	$c_{ij,x,n}^{rr}$	$c_{ij,y,n}^{rr}$
1				
2				
3			1	-0.5
4				
5				
6		-3.75		
7				
8	-3	-9.75		
9				9.375
10	-6	-18		
11				30
12	-10	-52.19		
13			12	48.84
14	-15	-210.8		
15			60	24.66
16	-21	-800.3		
17			210	23.1
18	-76	-2646		
19			630	799.8
20	-426	-8363		

Tabelle 3.2: Koeffizienten c_n der Mobilitätsmatrix von Jones und Schmitz.
Fortsetzung von Tabelle 3.1.

3.3 Hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikeln

3.3.2.3 Zwei-Partikel-Reibungsmatrix von Jeffrey und Onishi

Jeffrey und Onishi berechnen in [14] den Translations- und den Rotationsanteil sowohl der Reibungsmatrix als auch der Mobilitätsmatrix zweier verschieden großer, kugelförmiger Partikel. Sie unterscheiden dabei zwischen den Fällen sehr weit entfernter und sehr nahe benachbarter Partikel. Als Ergebnis erhalten sie eine Mobilitäts- und Reibungsmatrix, die in allen Abstandsbe-
reichen eine genaue Beschreibung der Partikelwechselwirkung ermöglicht.

Im folgenden soll die Translationsreibungsmatrix \mathbf{Z}^{tt} für zwei Partikel mit gleichem Radius a wiedergegeben werden. Die Reibungsmatrix ist von der Form

$$\mathbf{Z}_{ii}^{tt(1)} = 6\pi\eta a \mathbf{1} \quad (3.71)$$

$$\mathbf{Z}_{ij}^{tt(1)} = 0 \quad (3.72)$$

$$\mathbf{Z}_{ii}^{tt(2)} = 6\pi\eta a \left(X_{ii}(s) \frac{\vec{r}_{ij}\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} + Y_{ii}(s) \left(\mathbf{1} - \frac{\vec{r}_{ij}\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \right) \quad (3.73)$$

$$\mathbf{Z}_{ij}^{tt(2)} = 6\pi\eta a \left(X_{ij}(s) \frac{\vec{r}_{ij}\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} + Y_{ij}(s) \left(\mathbf{1} - \frac{\vec{r}_{ij}\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \right) \quad (3.74)$$

X_{ii}, X_{ij}, Y_{ii} und Y_{ij} sind Funktionen des Partikelabstands $s = r/a$. Unter Verwendung der Abkürzung $\xi = 1 - 4s^{-2}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} X_{ii}(s) = & \frac{1}{4}\xi^{-1} - \frac{9}{40}\ln(\xi) - \frac{9}{336}\xi\ln(\xi) - \frac{1}{4} \\ & + \sum_{\substack{m=2 \\ m \text{ gerade}}}^{\infty} \left(\frac{f_{X,m}}{4^m} - \frac{1}{4} - \frac{9}{20m} + \frac{9}{84m m_1} \right) \left(\frac{2}{s} \right)^m \end{aligned} \quad (3.75)$$

$$\begin{aligned} X_{ij}(s) = & -\frac{1}{2s\xi} - \frac{9}{40}\ln\left(\frac{s+2}{s-2}\right) - \frac{9}{336}\xi\ln\left(\frac{s+2}{s-2}\right) - \frac{9}{84s} \\ & - \sum_{\substack{m=1 \\ m \text{ ungerade}}}^{\infty} \left(\frac{f_{X,m}}{4^m} - \frac{1}{4} - \frac{9}{20m} + \frac{9}{84m m_1} \right) \left(\frac{2}{s} \right)^m \end{aligned} \quad (3.76)$$

$$Y_{ii}(s) = -\frac{1}{6}\xi + \sum_{\substack{m=2 \\ m \text{ gerade}}}^{\infty} \left(\frac{f_{Y,m}}{4^m} - \frac{1}{3m} \right) \left(\frac{2}{s} \right)^m \quad (3.77)$$

m	$f_{X,m}$	$f_{Y,m}$
1	3	1.5
2	9	2.25
3	19	7.375
4	93	29.0625
5	387	70.5938
6	1197	230.391
7	5331	630.023
8	19821	2226.59
9	76115	8682.41
10	320173	32889.5
11	1178450	130304

Tabelle 3.3: Koeffizienten $f_{X,m}$ und $f_{Y,m}$ der Translations-Reibungsmatrix von Jeffrey und Onishi. Die angegebenen Werte gelten für zwei kugelförmige Partikel mit gleichem Radius a . Entnommen aus [14].

$$Y_{ij}(s) = -\frac{1}{6} \ln \left(\frac{s+2}{s-2} \right) - \sum_{\substack{m=1 \\ m \text{ ungerade}}}^{\infty} \left(\frac{f_{Y,m}}{4^m} - \frac{1}{3m} \right) \left(\frac{2}{s} \right)^m \quad (3.78)$$

Die Werte der Zahlen $f_{X,m}$ und $f_{Y,m}$ sind bis $m = 11$ in Tabelle 3.3 wiedergegeben.

3.3.2.4 Diskussion der Zwei-Partikel-Wechselwirkungsmodelle

Die Translations-Mobilitätsmatrix von Kirkwood und Riseman besteht aus den beiden Anteilen $\boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt(1)}$ und $\boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt(2)}$. $\boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt(1)}$ stimmt mit der Translations-Mobilitätsmatrix eines einzelnen Partikels in einem Fluid überein und ist unabhängig von der Position der beiden Partikel zueinander. Der zweite Beitrag $\boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt(2)}$ fällt mit zunehmendem Abstand r_{12} zwischen den Partikeln wie r_{12}^{-1} ab. Für große Abstände zwischen den Partikeln konvergiert die Mobilitätsmatrix also gegen die Mobilitätsmatrix einzelner Partikel in einem Fluid.

Ein schwerwiegender Nachteil der Methode ist jedoch, dass die no-slip-Randbedingung auf der Oberfläche der Partikel nicht erfüllt wird. Das in

3.3 Hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikeln

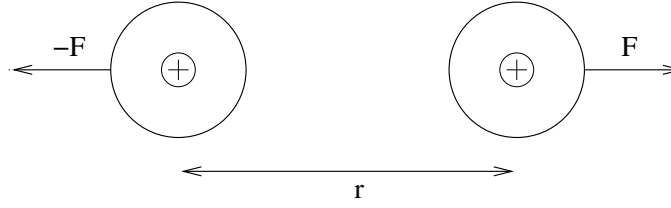


Abbildung 3.1: Testsystem zur Berechnung der hydrodynamischen Wechselwirkung.

Gleichung (3.53) verwendete Geschwindigkeitsfeld einer Punktkraft erfüllt die Randbedingung bereits auf der erzeugenden Partikeloberfläche nicht, wie bei einem Vergleich mit (3.22) klar wird. Dieser Fehler wiegt um so schwerer, je geringer der Abstand der beiden Partikel ist.

Das Modell von Jones und Schmitz erweitert die Translations-Mobilitätsmatrix um weitere Terme, die Glieder einer Potenzreihenentwicklung sind. Diese zusätzlichen Terme liefern bei kleinen Partikelabständen genauere Werte für die Mobilität, die im Grenzfall sehr naher Partikel durch die divergente Lubrikationskraft geprägt ist (vgl. Gleichung (3.52)).

Im Vergleich dazu berücksichtigt die von Jeffrey und Onishi berechnete Reibungsmatrix diese Divergenz der hydrodynamischen Wechselwirkung in einer effizienteren Weise. Sie ist daher in der Lage, die Wechselwirkung zwischen den Partikeln sowohl bei kleinen als auch bei großen Abständen genau zu beschreiben.

Die hydrodynamische Wechselwirkung in einem System aus zwei Partikeln soll an folgendem Beispiel verdeutlicht werden: Zwei Partikel mit identischem Radius a befinden sich mit einem Abstand r zueinander in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit, die in Abwesenheit der Partikel ruht (siehe Abb. 3.1). Beide Partikel tragen im Partikelzentrum die gleiche elektrische Ladung q , so dass es zwischen beiden Partikeln zu einer abstoßenden Coulombkraft \vec{F} kommt. Aus Symmetriegründen erfolgt die Bewegung der beiden Partikel entlang der gemeinsamen Verbindungslinie. Vernachlässigt man die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Partikeln, so ist die Geschwindigkeit der Partikel gegeben durch

$$\vec{U}_0 = \boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt(1)} \vec{F} = \frac{1}{6\pi\eta a} \vec{F}. \quad (3.79)$$

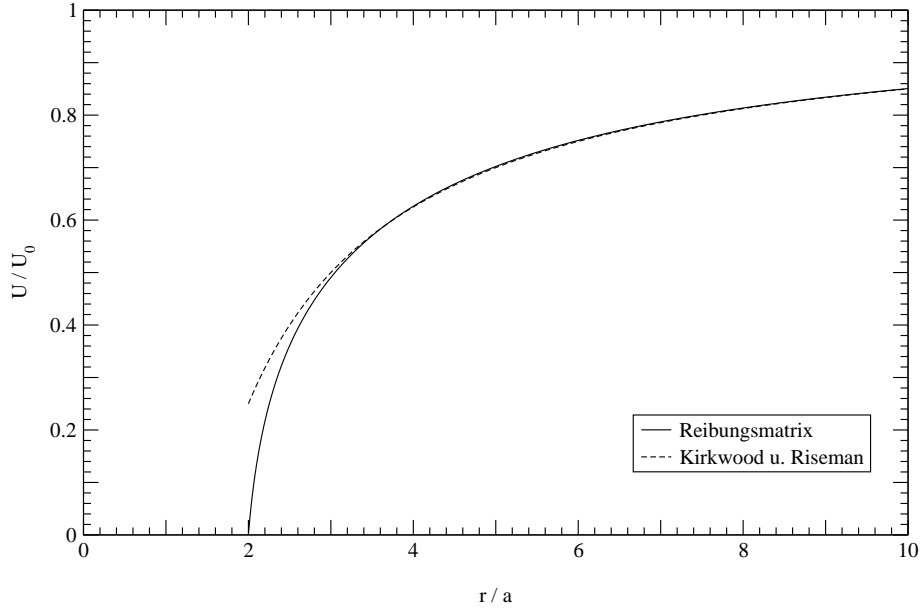


Abbildung 3.2: Verhältnis U/U_0 in einem 2-Partikel-System als Funktion des Partikelabstands r . Beide Partikel haben den gleichen Radius a . Dargestellt sind Geschwindigkeiten U , die aus der Reibungsmatrix von Jeffrey und Onishi und der Mobilitätsmatrix von Kirkwood und Riseman gewonnen wurden.

Berücksichtigt man die hydrodynamische Wechselwirkung, so gilt für den Betrag U der Partikelgeschwindigkeit $U < U_0$. Das Verhältnis U/U_0 wird dabei um so kleiner, je kleiner der Abstand r der Partikel ist. Mit wachsendem Abstand zwischen den Partikeln nimmt die hydrodynamische Wechselwirkung ab, so dass gilt:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{U}{U_0} = 1 \quad (3.80)$$

Abb. 3.2 zeigt das Verhältnis U/U_0 für verschiedene Partikelabstände r . Die Geschwindigkeit U der Partikel wurde dabei mit Hilfe der Kirkwood-Riseman-Mobilitätsmatrix bzw. der Jeffrey-Onishi-Reibungsmatrix berechnet. Für Partikelabstände $r > 4a$ zeigen beide Modelle eine sehr gute Übereinstimmung. Für kleinere Partikelabstände ergibt die Kirkwood-Riseman-Approximation eine zu schwache Wechselwirkung zwischen den Partikeln, die Divergenz der Lubrikationskraft wird nicht wiedergegeben.

In Abb. 3.3 wird das Verhältnis U/U_0 für das selbe System dargestellt, wobei

3.3 Hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikeln

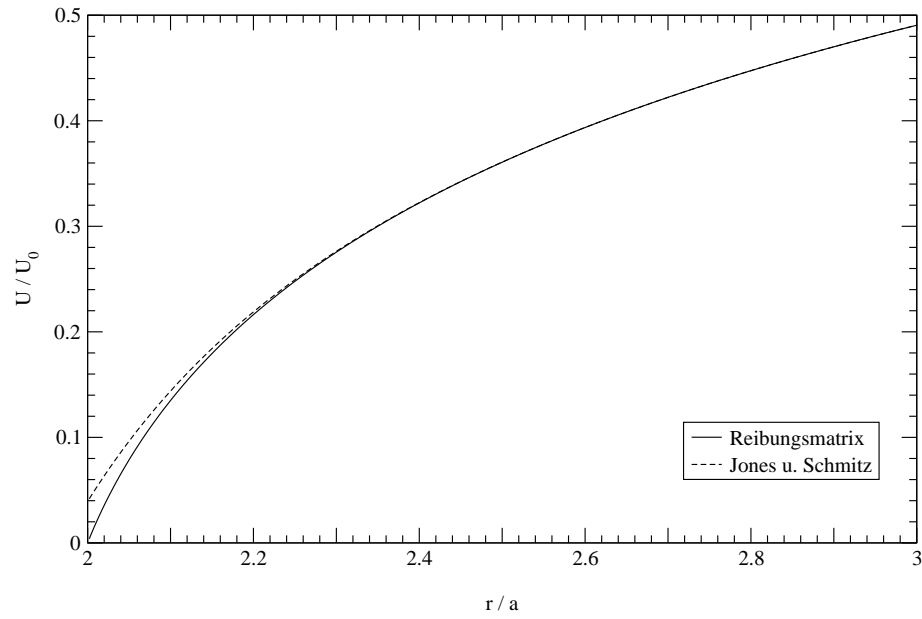


Abbildung 3.3: Verhältnis U/U_0 in einem 2-Partikel-System als Funktion des Partikelabstands r . Beide Partikel haben den gleichen Radius a . Dargestellt sind Geschwindigkeiten U , die aus der Reibungsmatrix von Jeffrey und Onishi und der Mobilitätsmatrix von Jones und Schmitz gewonnen wurden. Nur für sehr geringe Partikelabstände gibt es eine Abweichung zwischen den beiden Modellen.

nun U mit Hilfe der Jones-Schmitz-Mobilitätsmatrix bzw. der Jeffrey-Onishi-Reibungsmatrix berechnet wurde. Für Abstände $r > 2.2 a$ stimmen die Ergebnisse beider Modelle sehr gut miteinander überein, für kleinere Abstände liefert auch die Jones-Schmitz-Mobilitätsmatrix eine zu schwache Wechselwirkung.

3.3.3 Das Vielteilchenmodell von Mazur und van Saarloos

Die im letzten Abschnitt vorgestellten Modelle zur Berechnung der Mobilitäts- und Reibungsmatrix gelten zunächst nur für Systeme, in denen sich nur zwei Partikel in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit befinden. Mazur und van Saarloos berechnen in [47, 49] eine Mobilitätsmatrix für Systeme mit beliebig vielen Partikeln. Neben den schon bekannten 2-Partikel-Termen werden dabei auch 3- und 4-Partikel-Wechselwirkungsterme explizit angegeben. Wie auch schon bei der Mobilitätsmatrix von Jones und Schmitz werden die Elemente der Mobilitätsmatrix in einer Reihenentwicklung des Partikelabstands r angegeben, wobei explizit Koeffizienten bis zur Potenz r^{-7} angegeben werden. Die Koeffizienten der 2-Partikel-Wechselwirkung stimmen dabei mit denen der Jones-Schmitz-Mobilitätsmatrix überein. Die Mehrteilchen-Wechselwirkungsterme der Translations-Mobilitätsmatrix lauten:

$$\begin{aligned}
 6\pi\eta a_i \boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt(3)} = & \sum_{k \neq i, l} \sum_{l \neq i} \frac{75}{16} \frac{a_i a_k^3 a_l^3}{r_{ik}^2 r_{kl}^3 r_{li}^2} \left[\left(1 - 3(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kl})^2\right) \left(1 - 3(\hat{r}_{kl} \cdot \hat{r}_{li})^2\right) \right. \\
 & \left. + 6(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kl})^2 (\hat{r}_{kl} \cdot \hat{r}_{li})^2 - 6(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kl})(\hat{r}_{kl} \cdot \hat{r}_{li})(\hat{r}_{li} \cdot \hat{r}_{ik}) \right] \hat{r}_{ik} \hat{r}_{li}
 \end{aligned} \tag{3.81}$$

$$\begin{aligned}
 6\pi\eta a_i \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt(3)} = & - \sum_{k \neq i, j} \frac{15}{8} \frac{a^4}{r_{ik}^2 r_{kj}^2} \left(1 - 3(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kj})^2\right) \hat{r}_{ik} \hat{r}_{kj} \\
 & + \sum_{k \neq i, j} \frac{3a^6}{r_{ik}^2 r_{kj}^4} \left(\left(1 - 5(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kj})^2\right) \hat{r}_{ik} \hat{r}_{kj} + 2(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kj}) \hat{r}_{ik} \hat{r}_{ik} \right) \\
 & + \sum_{k \neq i, j} \frac{3a^6}{r_{ik}^4 r_{kj}^2} \left(\left(1 - 5(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kj})^2\right) \hat{r}_{ik} \hat{r}_{kj} + 2(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kj}) \hat{r}_{kj} \hat{r}_{kj} \right) \\
 & + \sum_{k \neq i, j} \frac{a^6}{64 r_{ik}^3 r_{kj}^3} \left[\left(49 - 117(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kj})^2\right) \mathbf{1} \right. \\
 & \quad - \left(93 - 315(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kj})^2\right) (\hat{r}_{ik} \hat{r}_{ik} + \hat{r}_{kj} \hat{r}_{kj}) \\
 & \quad + 54(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kj}) \hat{r}_{kj} \hat{r}_{ik} \\
 & \quad \left. + \left(729 - 1575(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kj})^2\right) (\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kj}) \hat{r}_{ik} \hat{r}_{kj} \right]
 \end{aligned} \tag{3.82}$$

3.3 Hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikeln

$$\begin{aligned}
6\pi\eta a \, \boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt(4)} = & \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} \frac{75}{16} \frac{a^7}{r_{ik}^2 r_{kl}^3 r_{lj}^2} \left[\left(1 - 3(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kl})^2\right) \left(1 - 3(\hat{r}_{kl} \cdot \hat{r}_{lj})^2\right) \right. \\
& \left. + 6(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kl})^2 (\hat{r}_{kl} \cdot \hat{r}_{lj})^2 - 6(\hat{r}_{ik} \cdot \hat{r}_{kl})(\hat{r}_{kl} \cdot \hat{r}_{lj})(\hat{r}_{lj} \cdot \hat{r}_{ik}) \right] \hat{r}_{ik} \hat{r}_{lj}
\end{aligned} \tag{3.83}$$

In allen Gleichungen bezeichnet $\vec{r}_{ij} = \vec{R}_j - \vec{R}_i$ den Verbindungsvektor und $\hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}/|\vec{r}_{ij}|$ den normierten Verbindungsvektor zwischen den Partikeln i und j (analog auch für k und l). Die Schreibweise $\vec{r}_{ik} \cdot \vec{r}_{kl}$ meint das Skalarprodukt zwischen den Vektoren \vec{r}_{ik} und \vec{r}_{kl} , während $\vec{r}_{ik} \vec{r}_{kl}$ für das dyadische (Tensor-)Produkt steht.

Gleichung (3.82) besteht aus 4 Summanden. Der erste Summand entspricht einer 3-Partikel-Wechselwirkung, die mit zunehmendem Partikelabstand wie r^{-4} abfällt. Die übrigen drei Terme bilden eine 3-Partikel-Wechselwirkung, die proportional zu r^{-6} ist. Ein weiterer Term, der bei einer Skalierung der Partikelabstände wie r^{-7} abfällt, ist nicht mit aufgeführt. Er ergibt sich aus der 4-Partikel-Wechselwirkung in Gleichung (3.83) für den Fall, dass ($l = i, k \neq j$) oder ($l \neq i, k = j$) gesetzt wird. Genauso folgt Gleichung (3.81) aus Gleichung (3.83), wenn $i = j$ gesetzt wird.

3.3.4 Weitere Modelle

Weitere Methoden zur Berechnung der Reibungs- und Mobilitätsmatrix wurden in der Literatur vorgeschlagen. Hier ist insbesondere die Arbeit von Cichocki, Felderhof, Hinsén und anderen zu nennen [4, 5, 38]. Zur numerischen Berechnung der Mobilitäts- oder der Reibungsmatrix eines N-Partikel-Systems wird ein lineares Gleichungssystem gelöst, in dem die Momente einer Multipolentwicklung der Geschwindigkeitsfelder und hydrodynamischen Kräfte am Ort der Partikel miteinander verknüpft sind. Lubrikationskräfte zwischen nahen Partikeln werden in Form der Zwei-Partikel-Reibungsmatrix von Jeffrey und Onishi mit einbezogen, so dass zusätzlich nur die ersten Momente der Multipolentwicklung zur Berechnung der langreichweitigen Vielteilchen-Wechselwirkung herangezogen werden müssen. Erweiterungen dieser Methode für Systeme nahe einer Wand [6] und für fest verbundene Aggregate von kugelförmigen Partikeln [52] wurden in den letzten Jahren vorgeschlagen.

3.4 Anwendung auf Systeme gleichnamig geladener Partikel

In Kapitel 3.3 wurden verschiedene Modelle zur Berechnung der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen Partikeln in einem Fluid vorgestellt. In diesem Abschnitt sollen diese Modelle nun auf den Fall mehrerer elektrisch geladener Partikel in einer Flüssigkeit angewendet und untereinander verglichen werden.

Die Gesamtladung der als kugelförmig angenommenen Partikel ist im Teilchenmittelpunkt lokalisiert, so dass die elektrischen Kräfte kein Drehmoment auf die Partikel ausüben. Zudem soll in allen Fällen angenommen werden, dass die umgebende Flüssigkeit in Abwesenheit der Partikel ruhen würde. Somit kann die folgende Untersuchung auf die Translations-Mobilitätsmatrix μ^{tt} beschränkt werden².

Der Übersicht halber sollen die verwendeten Modelle hier kurz zusammengefasst werden:

(a) 2-Teilchen-Mobilitätsmatrix von Jones und Schmitz

Die Vielteilchen-Mobilitätsmatrix für das System aus N Partikeln setzt sich aus Einzelpartikel-Anteilen $\mu^{(1)}$ und 2-Partikel-Anteilen $\mu^{(2)}$ zusammen. $\mu^{(2)}$ wird aus einer Reihenentwicklung des Fernfeldes gewonnen, wobei Terme bis zur Ordnung r^{-20} im Partikelabstand r berücksichtigt werden.

(b) N-Teilchen-Mobilitätsmatrix von Mazur und van Saarloos

In der Vielteilchen-Mobilitätsmatrix werden neben den Einzelpartikel- und 2-Partikel-Anteilen auch 3- und 4-Partikel-Wechselwirkungen berechnet. Es werden Terme berücksichtigt, die mit zunehmendem Partikelabstand r bis zur Ordnung r^{-7} abfallen. Die 2-Partikel-Anteile $\mu^{(2)}$ sind in der jeweiligen Ordnung mit denen aus Model (a) identisch.

(c) Kombination aus (a) und (b)

Die Modelle (a) und (b) können kombiniert werden, indem die Vielteilchen-Mobilitätsmatrix μ aus den 2-Partikel-Wechselwirkungen $\mu^{(2)}$ des Models (a) (mit Termen bis zur Ordnung r^{-20}) und den 3- und

²Zur besseren Lesbarkeit wird daher im folgenden der Index tt weggelassen.

3.4 Anwendung auf Systeme gleichnamig geladener Partikel

4-Partikel-Anteilen des Models (b) (mit Termen bis zur Ordnung r^{-7}) zusammengesetzt wird. Dies führt zu einer genaueren Berücksichtigung der 2-Partikel-Wechselwirkung für Partikelpaare mit geringem Abstand.

(d) Reibungsmatrix von Jeffrey und Onishi

Anstatt die Mobilitätsmatrix der Partikel direkt zu berechnen, können die Partikelgeschwindigkeiten \vec{U} auch aus der Vielteilchen-Reibungsmatrix \mathbf{Z} gewonnen werden, indem das lineare Gleichungssystem

$$\mathbf{Z} \cdot \vec{U} = \vec{F} \quad (3.84)$$

gelöst wird. Die Reibungsmatrix \mathbf{Z} setzt sich aus Einzelpartikel-Anteilen $\mathbf{Z}^{(1)}$ und 2-Partikel-Wechselwirkungen $\mathbf{Z}^{(2)}$ zusammen. Im Modell von Jeffrey und Onishi [14] wird dabei insbesondere die Divergenz der Lubrikationskräfte zwischen sehr nahen Partikeln effektiv in das Model eingeschlossen.

3.4.1 Anwendung auf hochsymmetrische Geometrien

Die Anwendbarkeit der Modelle (a)-(d) auf Vielteilchen-Systeme soll zunächst an einigen vollkommen symmetrischen Partikelgeometrien überprüft werden. Dazu werden die Partikel an den Eckpunkten eines platonischen Körpers positioniert (siehe Abb. 3.4 bis 3.8). In einer solchen Konfiguration befindet sich jedes Partikel in einer identischen Umgebung, so dass auf jedes Partikel gleichstarke Coulombkräfte und hydrodynamische Kräfte wirken. Die Geschwindigkeitsvektoren \vec{U}_i und Kraftvektoren \vec{F}_i sind für jedes Partikel i parallel zueinander.

Abb. 3.4 zeigt im oberen Teil ein System mit 4 Partikeln, die auf den Eckpunkten eines Tetraeders positioniert wurden. Vernachlässigt man die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Partikeln, so ist die Geschwindigkeit für jedes Partikel i gegeben durch

$$\vec{U}_{i,0} = \mu_{ii}^{(1)} \vec{F}_i = \frac{\vec{F}_i}{6\pi\eta a} \quad (3.85)$$

Kapitel 3 Hydrodynamik

Mit Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkung ergibt sich die Partikelgeschwindigkeit aus

$$\vec{U}_i = \sum_{j=1}^N \boldsymbol{\mu}_{ij} \cdot \vec{F}_j \quad (3.86)$$

wobei nun $\boldsymbol{\mu}$ die gesamte Vielteilchen-Mobilitätsmatrix (der Modelle (a)-(c)) ist, bzw. aus der Lösung des linearen Gleichungssystems

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{Z}_{ij} \cdot \vec{U}_j = \vec{F}_i, \quad i = 1 \dots N \quad (3.87)$$

wobei \mathbf{Z} die Vielteilchen-Reibungsmatrix aus Modell (d) ist. Aufgrund der Symmetrie sind die Beträge der Geschwindigkeitsvektoren U_i und Kraftvektoren F_i gleich, so dass der Index i im folgenden weggelassen wird.

Der untere Teil von Abb. 3.4 zeigt das Verhältnis U/U_0 als Funktion des Abstands r/a benachbarter Partikel, wobei U mittels der Modelle (a)-(d) berechnet wurde. Für große Abstände r/a liefern alle Modelle die gleiche Partikelgeschwindigkeit U , und im Grenzfall $r/a \rightarrow \infty$ konvergiert U gegen die Einzelpartikel-Geschwindigkeit U_0 .

Bei geringen Partikelabstände r/a kommt es zu Abweichungen zwischen den berechneten Geschwindigkeiten U , wobei die Modelle (a)-(c) ein völlig überraschendes und vollkommen unphysikalisches Verhalten zeigen: bei sehr kleinen Partikelabständen zeigen die Geschwindigkeitsvektoren \vec{U} und die Kraftvektor \vec{F} in entgegengesetzte Richtungen, was in Abb. 3.4 durch ein negatives Verhältnis U/U_0 dargestellt ist.

Für jedes der Modelle (a)-(c) gibt es einen Abstand r_{krit} , für den $U(r_{\text{krit}}) = 0$ gilt. Für Partikelabstände $r < r_{\text{krit}}$ bewegen sich die Partikel, obwohl sie einer abstoßenden Coulomb-Wechselwirkung unterliegen, aufeinander zu. Befinden sich die Partikel in einem Abstand $r > r_{\text{krit}}$, bewegen sie sich in Richtung der auf sie wirkenden Coulombkräfte auseinander, und für den Abstand $r = r_{\text{krit}}$ befindet sich das System in einem labilen Gleichgewicht, in dem es zu keiner Partikelbewegung kommt.

Das beschriebene unphysikalische Verhalten findet sich nicht nur in der in Abb. 3.4 dargestellten Konfiguration. In den Abb. 3.5 bis 3.8 ist das Verhältnis U/U_0 für Partikel dargestellt, die in verschiedenen Abständen r

3.4 Anwendung auf Systeme gleichnamig geladener Partikel

auf den Eckpunkten eines Oktaeders, Hexaeders, Ikosaeders und Dodekaeders angeordnet sind. In allen Fällen (mit Ausnahme des Modells (b) in Abb. 3.8) findet sich für jedes der Modelle (a)-(c) ein Abstand r_{krit} , unterhalb dessen sich die Partikel trotz abstoßender Coulombkräfte aufeinander zu bewegen. Auch in dichten, ungeordneten Partikelkonfigurationen kommt es zu einer scheinbaren Anziehung zwischen den Partikeln.

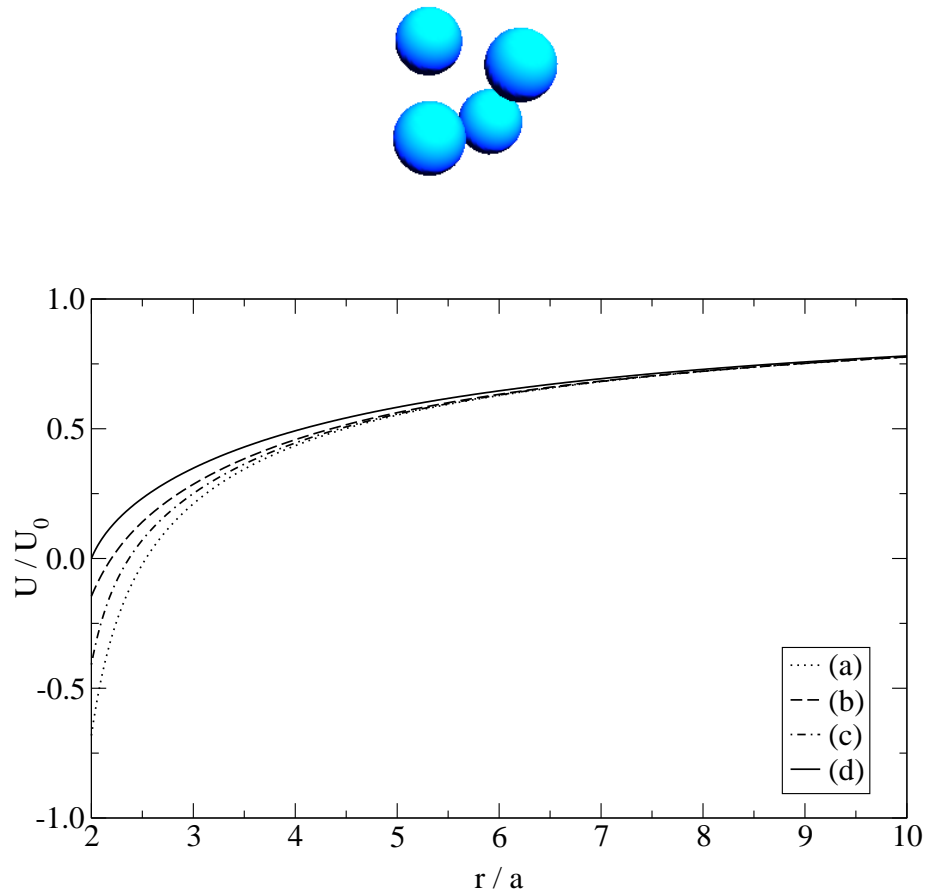


Abbildung 3.4: 4 Partikel, tetraedrische Konfiguration

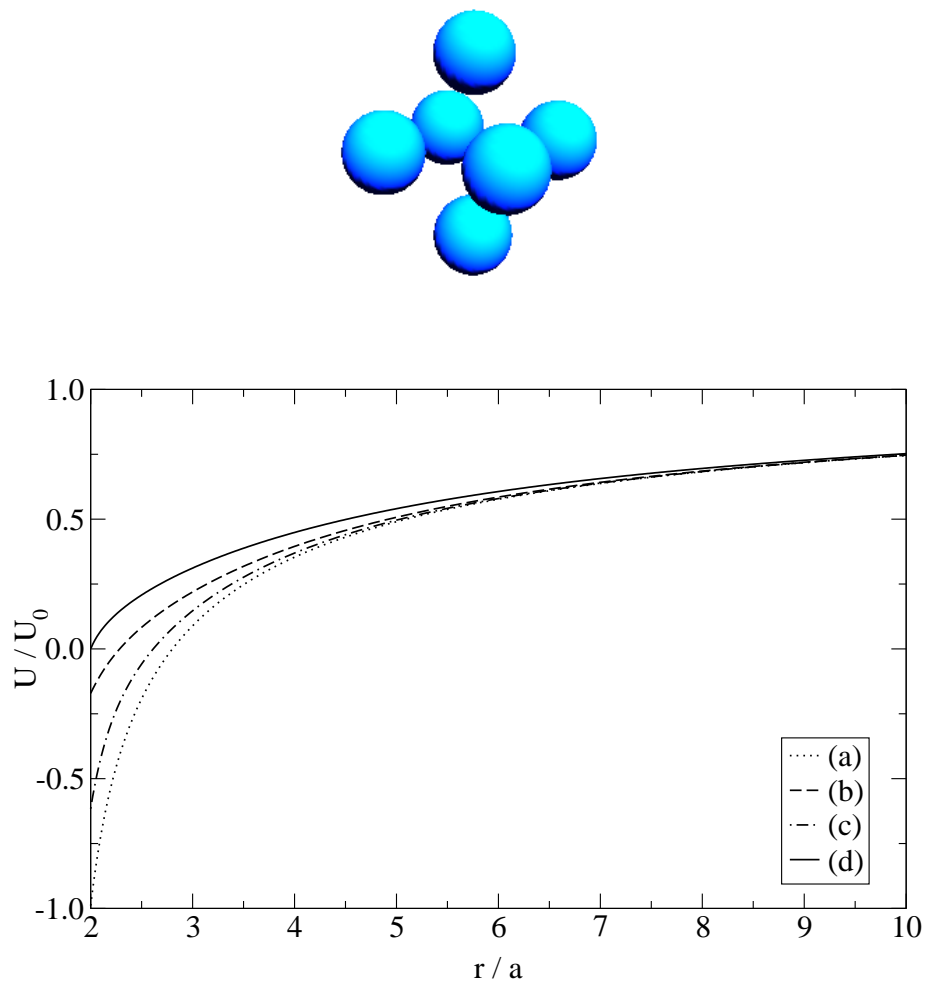


Abbildung 3.5: 6 Partikel, oktaedrische Konfiguration

3.4 Anwendung auf Systeme gleichnamig geladener Partikel

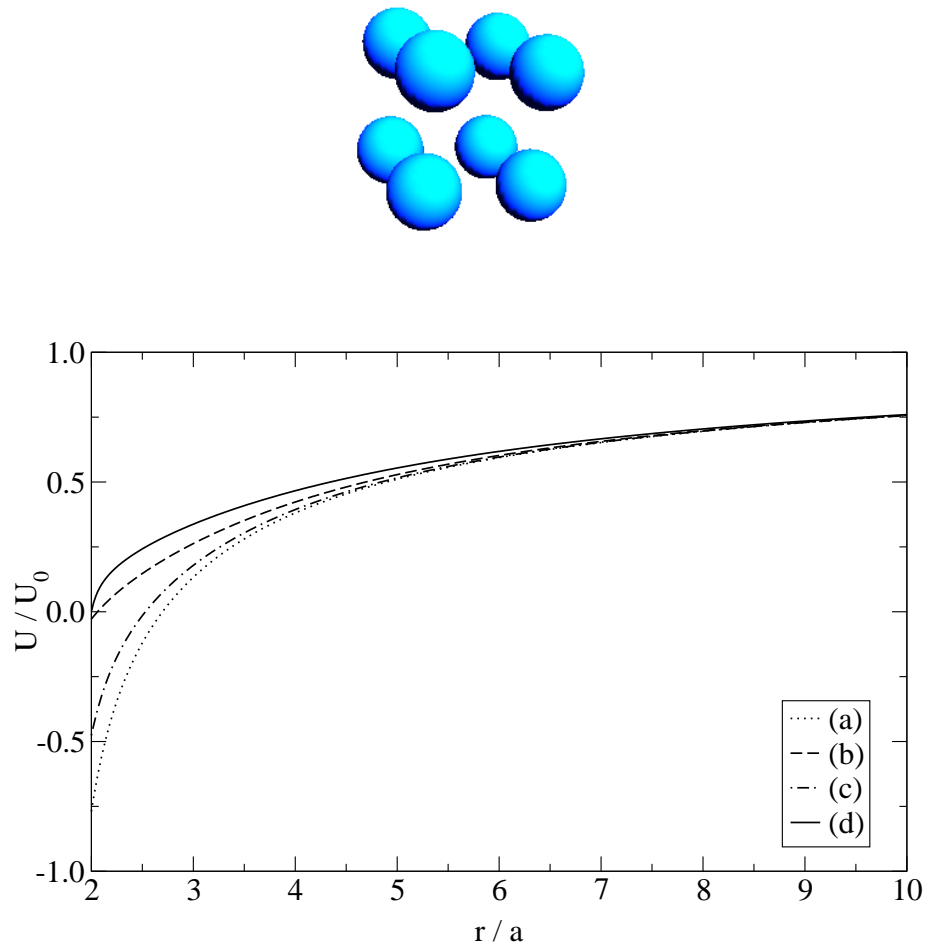


Abbildung 3.6: 8 Partikel, würfelförmige Konfiguration

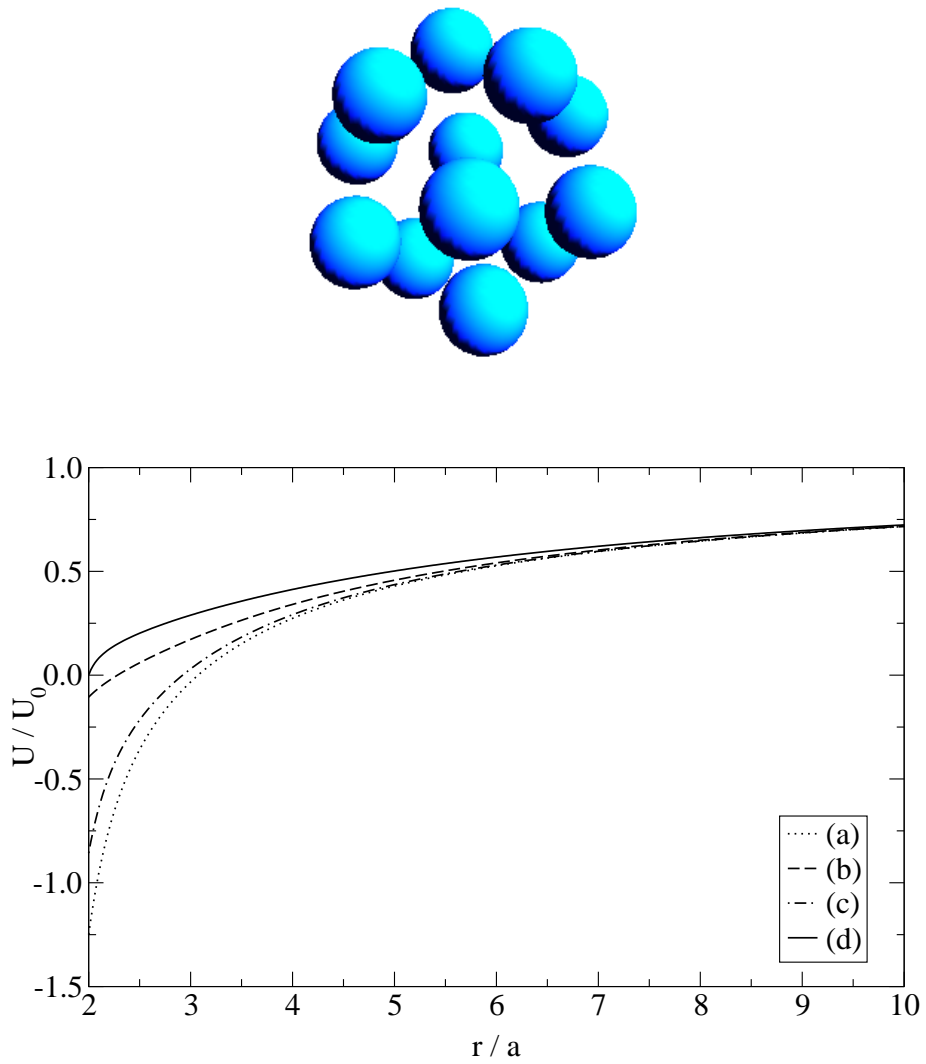


Abbildung 3.7: 12 Partikel, ikosaedrische Konfiguration

3.4 Anwendung auf Systeme gleichnamig geladener Partikel

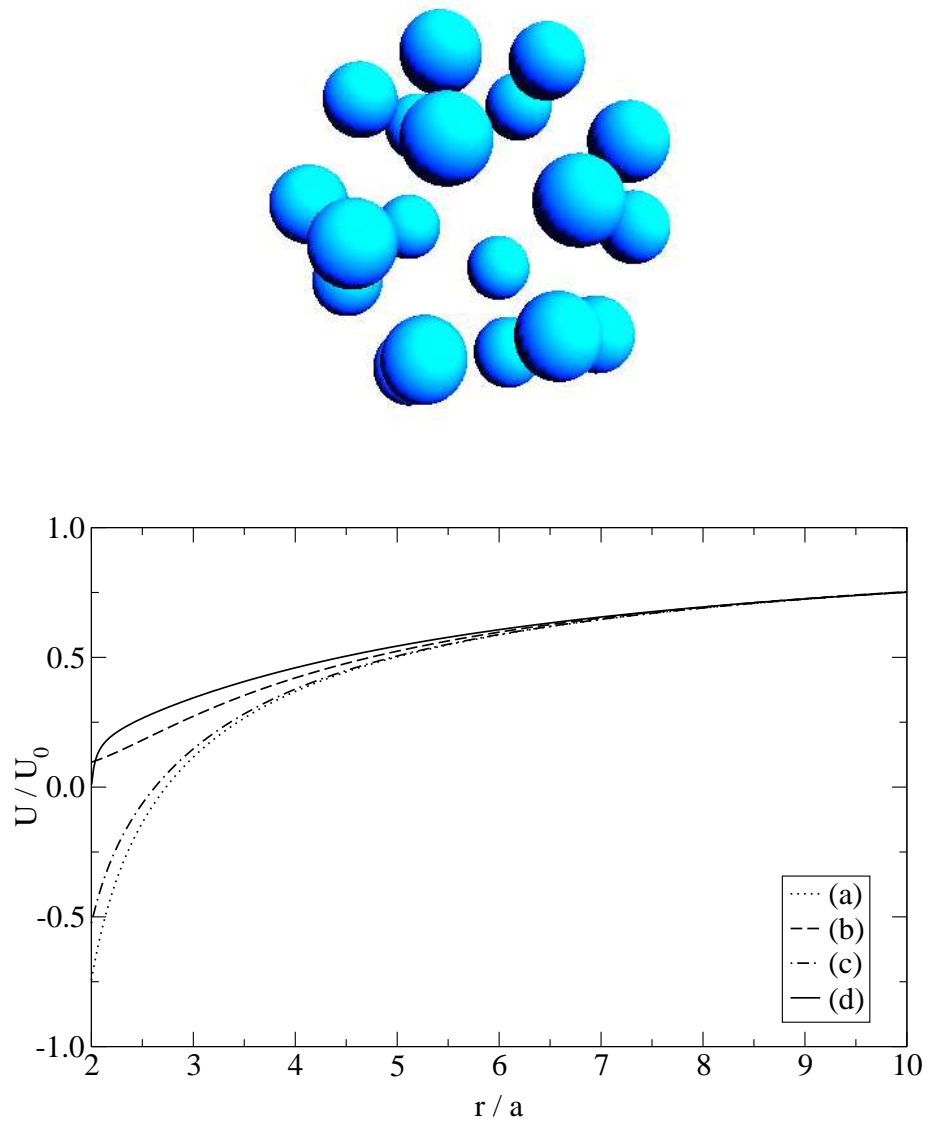


Abbildung 3.8: 20 Partikel, dodekaedrische Konfiguration

3.4.2 Anwendung auf gitterförmig angeordnete Partikel

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass eine additive Zusammensetzung der Vielteilchen-Mobilitätsmatrix aus Beiträgen einer Zwei-, Drei- oder Vier-Partikel-Mobilitätsmatrix in bestimmten, hochsymmetrischen Partikelkonfigurationen zu unphysikalischem Verhalten führen kann. Man könnte argumentieren, dass solche künstlichen Konfigurationen in einer "realen" Simulation suspendierter Partikel nur eine untergeordnete Rolle spielen. Zudem kommt es in den Systemen der Abb. 3.4 bis 3.8 nur für relativ kleine Partikelabstände und damit hohe Dichten zu einer Anziehung der Partikel.

In diesem Abschnitt sollen die verschiedenen Wechselwirkungsmodelle daher an Systemen getestet werden, die einer realen Suspension näher kommen. Dazu werden N Partikel auf einem kubischen Gitter angeordnet und ihre hydrodynamische Wechselwirkung berechnet. Abb. 3.9 (I a) zeigt z.B. ein solches System mit $5 \times 5 \times 5$ Partikeln. Wieder trägt jedes Partikel in seinem Mittelpunkt eine identische elektrische Ladung q . Ausgehend von dieser Konfiguration wird die Bewegung der Partikel durch die zeitliche Integration der Gleichung

$$d\vec{U}_i = \sum_{j=1}^N \mu_{ij}^{tt} \vec{F}_j dt \quad (3.88)$$

berechnet. Der Zeitschritt dt wird dabei so gewählt, dass die Verschiebung $d\vec{U}$ jedes Partikels kleiner als ein Prozent seines Radius ist.

Abb. 3.9 (I b) und (I c) zeigen das System zu späteren Zeitpunkten t_1 und t_2 . Zur Berechnung der Sequenz (I a) bis (I c) wurde die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Partikeln vernachlässigt: $\mu_{ii} = (6\pi\eta a)^{-1} \mathbf{1}$ und $\mu_{ij} = \mathbf{0}$. Wie zu erwarten, bewegen sich die Partikel durch die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung voneinander weg.

Abb. 3.9 (II a) bis (II c) zeigt eine weitere Sequenz von Bildern zu den Zeitpunkten t_0 , t_1 und t_2 . Ausgehend von der selben Konfiguration der Partikel wurde Gleichung (3.88) unter Verwendung des Jones-Schmitz-Mobilitätstensors integriert. Auch in diesem Fall bleibt die Position der Partikel in allen Zeitpunkten symmetrisch. Wie jedoch zu erkennen ist, bewegt sich ein Teil der Partikel auf einander zu. Zum Zeitpunkt t_2 in Abb. (II c) kommt es zum Kontakt in jedem der sechs Partikelpaare, die dem mittleren

3.4 Anwendung auf Systeme gleichnamig geladener Partikel

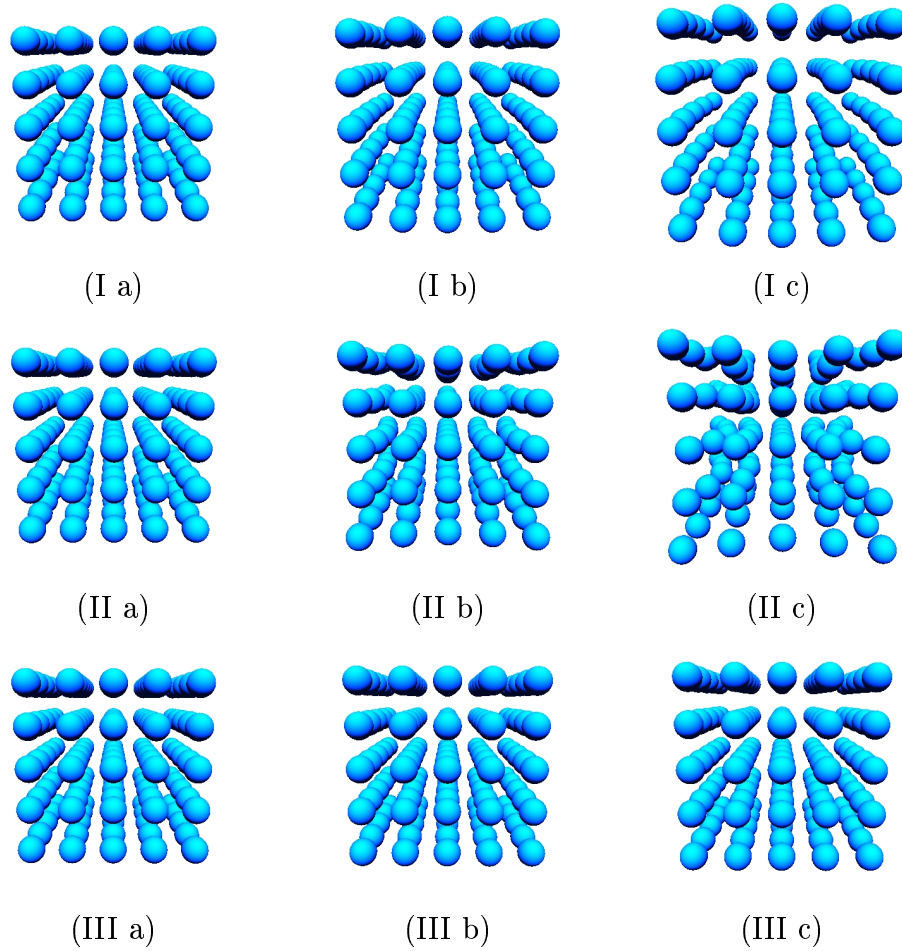


Abbildung 3.9: Schnappschüsse der Partikelbewegung zu drei Zeitpunkten a,b,c. (I): ohne hydrodynamische Wechselwirkung, (II): Jones-Schmitz-Mobilitätsmatrix, (III): Jeffrey-Onishi-Reibungsmatrix.

Kapitel 3 Hydrodynamik

Partikel direkt benachbart sind. Offensichtlich handelt es sich hierbei um ein Artefakt des Jones-Schmitz-Mobilitätstensors.

Abb. 3.9 (III a) bis (III c) zeigt schließlich eine weitere Bildersequenz zu den gleichen Zeitpunkten, wobei nun die Partikelgeschwindigkeiten mit Hilfe der Jeffrey-Onishi-Reibungsmatrix bestimmt wurden. Ähnlich wie in den Abb. (I a) bis (I c) bewegen sich die Partikel symmetrisch von einander weg, wobei allerdings die Relativbewegung der Partikel (wie erwartet) kleiner ist als im Fall (I a)-(I c).

Abb. 3.10 zeigt schematisch die Bewegungsrichtung einiger Partikel für die mittlere Ebene eines $5 \times 5 \times 5$ -Gitters bei Verwendung der Jones-Schmitz-Mobilitätsmatrix. In Abb. (a) ist der Gitterabstand zwischen den Partikeln klein. Sowohl Partikel an der Position 1 als auch die an der Position 2 bewegen sich auf das mittlere Partikel zu. In Abb. (b) ist der Gitterabstand etwas größer gewählt. Hier bewegen sich Partikel an der Position 1 nach außen, entlang der auf sie wirkenden Coulomb-Kraft. Partikel an Position 2 bewegen sich hingegen nach innen. In Abb. (c) schließlich ist der Gitterabstand noch größer gewählt, sowohl Partikel an den Positionen 1 als auch an den Positionen 2 bewegen sich nach außen.

An dieser Stelle soll betont werden, dass eine Simulation der Partikelbewegung ausgehend von Konfiguration (a) oder (b) nicht zwingend zu einem Zusammenstoß der Partikel zu einem späteren Zeitpunkt führen muss. Je nach Wahl des anfänglichen Gitterabstands kann es auch nur zunächst zu einer Vergrößerung der lokalen Dichte kommen, im späteren Verlauf bewegen sich dann aber trotzdem alle Partikel kollisionsfrei von einander weg. Trotzdem erscheint die lokale Vergrößerung der Teilchendichte bei Verwendung der Jones-Schmitz-Mobilitätsmatrix physikalisch unkorrekt.

In Abb. 3.10 lässt sich bei den Übergängen (a)→(b) und (b)→(c) jeweils ein kritischer Gitterabstand r_{krit} finden, bei dem die Bewegung der Partikel an Position 1 bzw. 2 die Richtung ändert. Analog lassen sich auch in einem $7 \times 7 \times 7$ -Gitter drei Gitterabstände r_{krit} finden, bei denen Partikel an den analog gewählten Positionen 1, 2 und 3 ihre Bewegungsrichtung ändern. Abb. 3.11 zeigt die kritischen Gitterabstände r_{krit}/a , an denen jeweils der innerste und der äußerste Partikel ihre Bewegungsrichtung ändern, für Gitter bis zur Größe $15 \times 15 \times 15$. Für die Daten der durchgezogenen Linie wurde der Jones-Schmitz-Mobilitätstensor verwendet, für die Daten der gestrichelten Linie der Mazur-van-Saarloos-Mobilitätstensor. Wie man erkennt, sind mit

3.4 Anwendung auf Systeme gleichnamig geladener Partikel

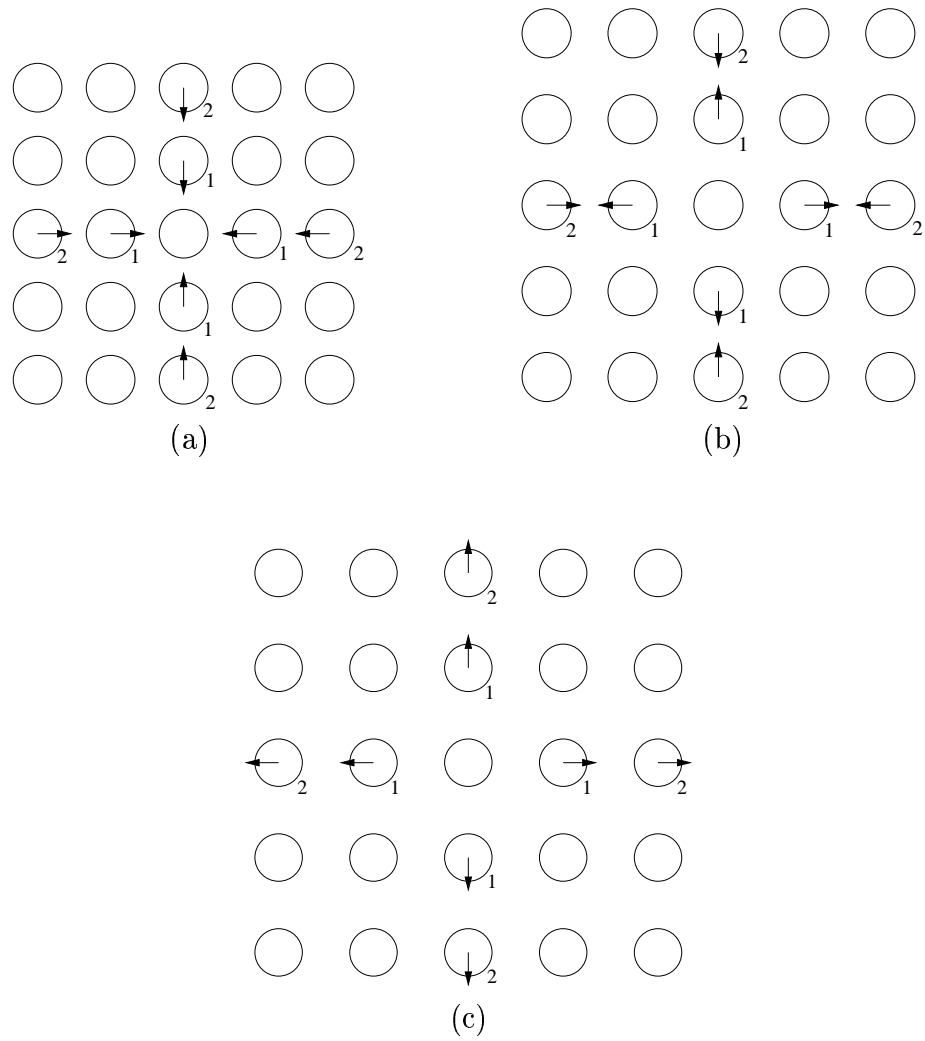


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Bewegung einiger Partikel in der mittleren Ebene eines $5 \times 5 \times 5$ -Gitters für verschiedene Abstände der Gitterebenen.

Kapitel 3 Hydrodynamik

zunehmender Teilchenzahl N immer größere Gitterabstände notwendig, um eine Bewegung einiger Partikel entgegen der auf sie wirkenden Kraft zu verhindern.

Mit zunehmender Teilchenzahl fallen die kritischen Gitterabstände für den Jones-Schmitz- und den Mazur-van-Saarloos-Mobilitätstensor zusammen. Dies ist verständlich, da mit dem größeren notwendigen Gitterabstand die wie r^{-1} abfallenden Zwei-Partikel-Wechselwirkungen dominieren. Umgekehrt bleibt der kritische Gitterabstand für die inneren Partikel an Position 1 unabhängig von der Teilchenzahl, da hier die außen hinzukommenden Partikel nur wenig Einfluß haben.

Ein analoges Bild für die Jeffrey-Onishi-Reibungsmatrix existiert nicht, da hier in jedem der Gitter keine Partikel gefunden werden konnten, die sich entgegen der auf sie wirkenden Kraft bewegen.

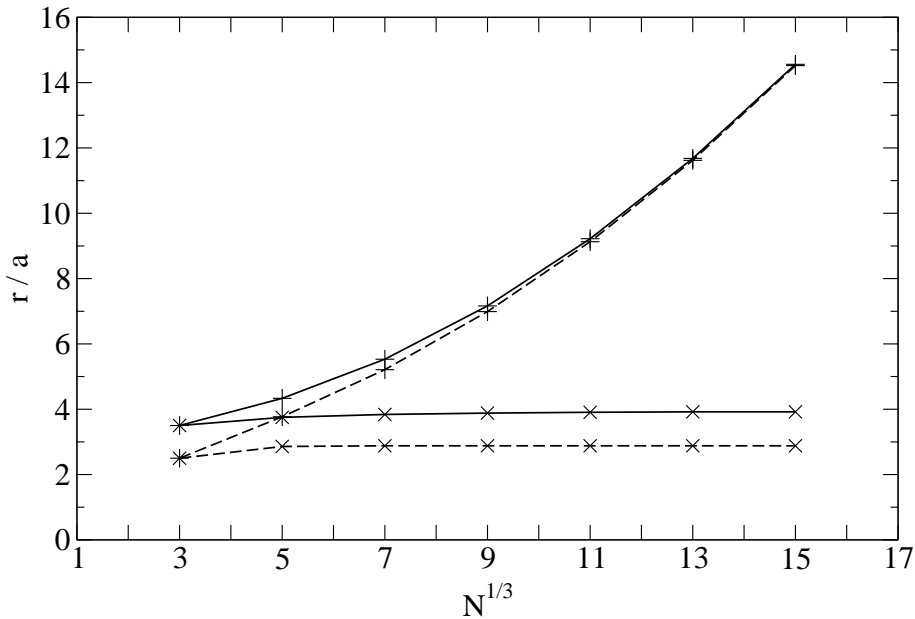


Abbildung 3.11: Kritischer Abstand r/a nächster Nachbarn in einer gitterförmig angeordneten Gruppe aus N Partikeln. Durchgezogene Linie: Jones-Schmitz-Mobilitätsmatrix. Gestrichelte Linie: Mazur-van-Saarloos-Mobilitätsmatrix.

3.5 Zusammenfassung und Diskussion

Nach einer kurzen Darstellung der Stokes-Gleichung und ihrer Lösung für eine Punktkraft in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit in Abschnitt 3.1 wurde in Abschnitt 3.2 die Bewegung eines einzelnen Partikels durch eine umgebende Flüssigkeit untersucht. Die hier definierte Mobilitäts- und Reibungsmatrix wurde in Abschnitt 3.3 auf Vielteilchensysteme erweitert. Anschließend wurden drei verschiedene Methoden zur Berechnung der Vielteilchen-Mobilitätsmatrix vorgestellt:

1. Eine additive Zusammensetzung der Vielteilchen-Mobilitätsmatrix aus Zwei-Partikel-Wechselwirkungen, die aus der Zwei-Teilchen-Mobilitätsmatrix von Jones und Schmitz (Gleichungen (3.62) bis (3.65)) berechnet werden.
2. Eine additive Zusammensetzung der Vielteilchen-Mobilitätsmatrix aus Zwei-, Drei- und Vier-Partikel-Wechselwirkungen, die in dem Modell von Mazur und van Saarloos (Gleichungen (3.81) bis (3.83)) berechnet werden.
3. Eine additive Zusammensetzung der Vielteilchen-Reibungsmatrix aus Zwei-Partikel-Wechselwirkungen, die aus der Zwei-Teilchen-Reibungsmatrix von Jeffrey und Onishi (Gleichungen (3.71) bis (3.74)) berechnet werden. Die Vielteilchen-Mobilitätsmatrix ergibt sich dann durch eine Matrixinversion aus der Vielteilchen-Reibungsmatrix.

Bei der Anwendung dieser Modelle auf Systeme mit symmetrisch angeordneten, elektrisch geladenen Partikeln stellt sich heraus, dass die nach den Methoden (1) und (2) berechneten, additiv zusammengesetzten Mobilitätsmatrizen zu unphysikalischen Ergebnissen führen können. Dies ist bei Berechnungen mit der aus Methode (3) gewonnenen Mobilitätsmatrix nicht der Fall.

Aus der Literatur ist bekannt, dass eine wie in Methode (1) aus Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen zusammengesetzte Vielteilchen-Mobilitätsmatrix bei hohen Teilchenzahldichten zu unphysikalischem Verhalten führt [31, 30, 19], da die hydrodynamische Wechselwirkung überschätzt wird. So wird für eine Packungsdichte ϕ von Partikeln oberhalb

Kapitel 3 Hydrodynamik

von $\phi \approx 0.45$ eine negative Diffusionskonstante und für Packungsdichten oberhalb von $\phi \approx 0.27$ eine negative mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit erwartet [31]. Dieses Verhalten wird im Allgemeinen damit erklärt, dass die Mobilitätsmatrix keine Information über die Abschirmung der hydrodynamischen Wechselwirkung weit entfernter Partikel durch dazwischen befindliche Nachbarn enthält.

Wie die Daten in Abb. 3.11 zeigen, ist ein unphysikalisches Verhalten aber auch für viel kleinere Packungsdichten zu erwarten, wenn die Mobilitätsmatrix für eine genügend große Anzahl an Partikeln berechnet wird. So ist für ein System mit 15^3 Partikeln eine Packungsdichte von $\phi < 1.1 \cdot 10^{-3}$ notwendig, um eine Bewegung aller gleichnamig geladenen Partikel entlang der auf sie wirkenden Kräfte zu garantieren. Auch ein Einbeziehen von Drei- und Vier-Partikel-Wechselwirkungen wie in Methode (2) kann hier nicht helfen, da diese Wechselwirkungen mit zunehmendem Teilchenabstand schneller abfallen als die Zwei-Partikel-Wechselwirkung.

Das beschriebene Artefakt ist vor allem deshalb problematisch, weil vor allem Methode (1) häufig in Brown'sche Dynamik-Simulationen eingesetzt wird. Oft wird dabei der Rotne-Prager-(Translations-)Mobilitätstensor verwendet [33], der den r^{-1} - und r^{-3} -Termen des Jones-Schmitz-Mobilitätstensors entspricht:

$$\boldsymbol{\mu}_{ii}^{tt} = \frac{1}{6\pi\eta a} \mathbf{1} \quad (3.89)$$

$$\boldsymbol{\mu}_{ij}^{tt} = \frac{1}{6\pi\eta a} \left[\left(\frac{3a}{2r} - \frac{a^3}{r^3} \right) \frac{\vec{r}\vec{r}}{r^2} + \left(\frac{3a}{4r} + \frac{a^3}{2r^3} \right) \left(\mathbf{1} - \frac{\vec{r}\vec{r}}{r^2} \right) \right] \quad (3.90)$$

Der Rotne-Prager-Tensor wird z.B. zur Simulation von DNA-Molekülen [40, 50], Makromolekülen [43, 64], geladenen Partikeln in Suspensionen [59, 7] oder zur Berechnung von hydrodynamischen Reibungskoeffizienten von Partikelclustern [11] verwendet³. Es muss allerdings betont werden, dass das beschriebene Artefakt nicht unbedingt zu unphysikalischen Ergebnissen führen muss. Insbesondere bei Verwendung des Rotne-Prager-Tensors ist das beschriebene Fehlverhalten unter Umständen nur wenig ausgeprägt, da dieser Mobilitätstensor nur eine sehr schwache hydrodynamische Wechselwirkung liefert. Abb. 3.12 zeigt das Verhältnis U/U_0 bei Anwendung des Rotne-Prager-Tensors analog zu Abb. 3.2.

³Die aufgezählten Beispiele wurden willkürlich gewählt, es handelt sich nicht um eine vollständige Literaturliste.

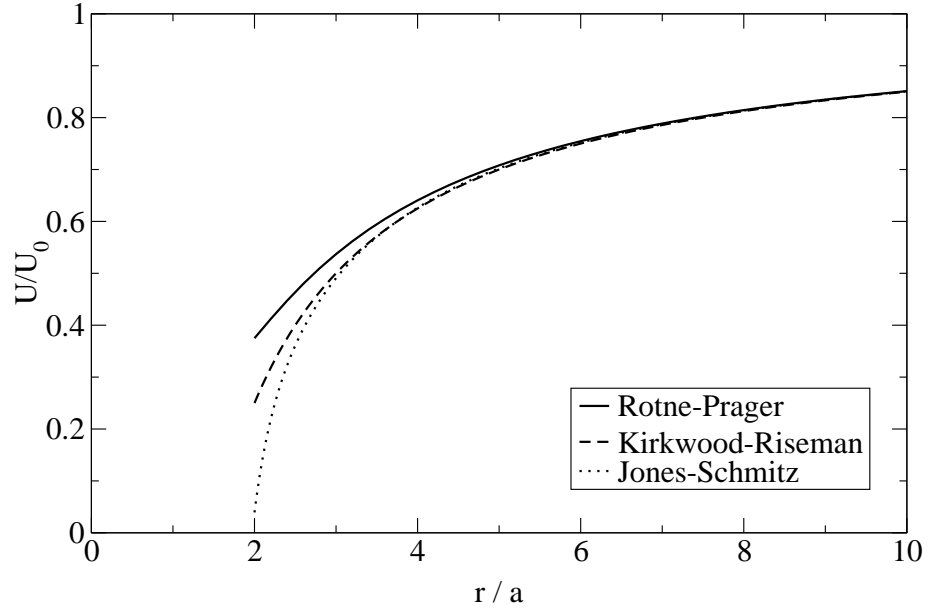


Abbildung 3.12: Verhältnis U/U_0 in einem 2-Partikel-System als Funktion des Partikelabstands r . Beide Partikel haben den gleichen Radius a . Dargestellt sind Geschwindigkeiten U , die aus der Rotne-Prager-, Kirkwood-Riseman- und Jones-Schmitz-Mobilitätsmatrix gewonnen wurden.

Abschließend soll an einem Beispiel diskutiert werden, warum die Berechnung der Partikelgeschwindigkeiten aus einer Zwei-Partikel-Reibungsmatrix zu einer besseren Beschreibung der hydrodynamischen Wechselwirkungen führt als die direkte Verwendung einer Zwei-Partikel-Mobilitätsmatrix. Die Idee dazu, dass die Inversion der Zwei-Partikel-Reibungsmatrix zu einer Mobilitätsmatrix mit Vielteilchen-Charakter führt, wurde von Ichiki und Brady in [39] veröffentlicht.

Als Beispiel soll ein System mit drei Partikeln betrachtet werden. Die Geschwindigkeit \vec{U}_1 des ersten Partikels ergibt sich aus

$$\vec{U}_1 = \boldsymbol{\mu}_{11}^{(1)} \vec{F}_1 \quad (3.91)$$

$$+ \boldsymbol{\mu}_{11}^{(2)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \vec{F}_1 + \boldsymbol{\mu}_{12}^{(2)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \vec{F}_2 \quad (3.92)$$

$$+ \boldsymbol{\mu}_{11}^{(2)}(\vec{R}_1, \vec{R}_3) \vec{F}_1 + \boldsymbol{\mu}_{13}^{(2)}(\vec{R}_1, \vec{R}_3) \vec{F}_3. \quad (3.93)$$

Kapitel 3 Hydrodynamik

Der Beitrag (3.91) entspricht der Geschwindigkeit, die ein einzelnes Partikel in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit annimmt, wenn es der Kraft \vec{F}_1 ausgesetzt wird. Der Beitrag (3.91) korrigiert diese Geschwindigkeit um zwei Terme: der Term $\mu_{11}^{(2)} \vec{F}_1$ berücksichtigt, dass das von Partikel 1 in der Flüssigkeit erzeugte Geschwindigkeitsfeld die no-slip-Randbedingung auf Partikel 2 erfüllen muss. Der Term $\mu_{12}^{(2)} \vec{F}_2$ korrigiert die Geschwindigkeit \vec{U}_1 um das Geschwindigkeitsfeld, das von Partikel 2 in der Flüssigkeit erzeugt wird. Die Anwesenheit von Partikel 3 wird in beiden Termen ignoriert. Anschließend werden in (3.93) analoge Korrekturterme für die Wechselwirkung zwischen Partikel 1 und 3 hinzugefügt, ohne die gerade erfolgte Korrektur oder die Anwesenheit von Partikel 2 zu berücksichtigen. Die beiden unabhängigen Korrekturterme (3.92) und (3.93) haben zur Folge, dass die no-slip-Randbedingung auf den Partikeloberflächen nicht eingehalten wird.

Umgekehrt soll nun die Berechnung der Reibungskräfte auf Partikel 1 betrachtet werden. Im Gleichgewicht der überdämpften Bewegung ist die gesamte Reibungskraft auf Partikel 1 identisch mit der auf Partikel 1 wirkenden externen Kraft \vec{F}_1 :

$$\vec{F}_1 = \mathbf{Z}_{11}^{(1)} \vec{U}_1 \quad (3.94)$$

$$+ \mathbf{Z}_{11}^{(2)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \vec{U}_1 + \mathbf{Z}_{12}^{(2)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \vec{U}_2 \quad (3.95)$$

$$+ \mathbf{Z}_{11}^{(2)}(\vec{R}_1, \vec{R}_3) \vec{U}_1 + \mathbf{Z}_{13}^{(2)}(\vec{R}_1, \vec{R}_3) \vec{U}_3 \quad (3.96)$$

Hier ist der Beitrag (3.94) die Reibungskraft, die auf ein einzelnes Partikel mit der Geschwindigkeit \vec{U}_1 wirkt. Der Beitrag (3.95) korrigiert dies um die veränderte Reibung, die Partikel 1 durch die no-slip-Randbedingung auf Partikel 2 spürt, und um die zusätzliche Reibung durch das von Partikel 2 erzeugte Geschwindigkeitsfeld. Die Anwesenheit von Partikel 3 wird dabei nicht beachtet. Die Terme in (3.96) korrigieren die Reibungskraft auf Partikel 1 analog für die Wechselwirkung mit Partikel 3.

Bis zu dieser Stelle sind die Verfahren (3.91)-(3.93) und (3.94)-(3.96) vollkommen analog zu einander. Löst man nun aber das Gleichungssystem $\mathbf{Z} \cdot \vec{U} = \vec{F}$, so werden die Partikelgeschwindigkeiten \vec{U} so gewählt, dass sie simultan die Reibungskräfte auf den Partikeln 1, 2 und 3 gemeinsam erfüllen. Die no-slip-Randbedingung auf den Partikeloberflächen ist also in diesem Verfahren viel besser erfüllt, was zu einer höheren Genauigkeit in der hydrodynamischen Wechselwirkung führt.

Kapitel 4

Stabilität einer monopolar geladenen Suspension

4.1 Beschreibung des untersuchten physikalischen Systems

Ziel dieses Kapitels ist es, den Einfluss sowohl einer abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkung als auch der hydrodynamischen Partikel-Partikel-Wechselwirkung auf die Agglomerationsrate von Partikeln in einer Suspension zu untersuchen. Dazu wird in einem Modell eine idealisierte Suspension betrachtet, in der kugelförmige Partikel mit identischen Radien a zu einer Startzeit t_0 eine jeweils gleiche elektrische Ladung q_0 tragen. Es wird angenommen, dass die Ladung jeweils im Partikelzentrum fixiert ist. Die Partikel sind bei t_0 zufällig in dem System verteilt. Das Suspensionsmedium besteht aus ladungsfreien, elektisch unpolaren Molekülen, so dass die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den geladenen Partikeln nicht durch eine elektrostatische Doppelschicht abgeschirmt wird. Neben den abstoßenden elektrostatischen Kräften unterliegen die Partikel der anziehenden van der Waals-Wechselwirkung.

Kapitel 4 Stabilität einer monopolar geladenen Suspension

Coulomb- und van der Waals-Wechselwirkung in einem 2-Partikel-System

Nimmt man zunächst an, dass es in der Suspension nur zwei Partikel gibt, die sich in einem Abstand r befinden, so ist die potenzielle Coulomb-Energie gegeben durch (siehe Gleichung (2.11)):

$$V_C = \frac{q_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 2a} \frac{2a}{r} = A_C \frac{2a}{r}, \quad (4.1)$$

wobei A_C die Energie bei Kontakt der beiden Partikel ist.¹

Die van der Waals-Energie zwischen den beiden Partikeln mit Abstand r ist gegeben durch (siehe Gleichung (2.8) in Abschnitt 2.1):

$$V_{vdW} = -\frac{A_H}{6} \left(\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{r^2} \right) \right), \quad (4.2)$$

wobei die Hamaker-Konstante A_H die Dimension einer Energie hat.

Nimmt man an, dass die Partikel einen Radius von $a = 100$ nm haben und ihre elektrische Ladung einer Elementarladung $q_0 \approx 1.602 \cdot 10^{-19}$ C entspricht, so liegt die Kontaktenergie $A_C \approx 1.15 \cdot 10^{-21}$ J in der Größenordnung typischer Werte der Hamaker-Konstanten A_H [56, 36].

Mit dem Quotienten

$$\chi = \frac{A_H}{A_C} \quad (4.3)$$

ist die gesamte potenzielle Energie V , gemessen in Einheiten A_C , eine Funktion von χ und dem Partikelabstand $\hat{r} = r/a$:

$$\frac{V}{A_C} = \frac{V_C + V_{vdW}}{A_C} = \frac{2}{\hat{r}} - \frac{\chi}{6} \left(\frac{2}{\hat{r}^2 - 4} + \frac{2}{\hat{r}^2} + \ln \left(1 - \frac{4}{\hat{r}^2} \right) \right). \quad (4.4)$$

Abb. 4.1 zeigt V/A_C als Funktion des Partikelabstands r/a für verschiedene Werte von χ . Für $\chi = 0$ entspricht die Kurve der unveränderten Coulomb-Energie eines Zwei-Partikel-Systems. A_C ist die Coulomb-Barriere, also die

¹In diesem Kapitel wird - wie üblich - das Coulombpotenzial so normiert, dass es im Unendlichen verschwindet.

4.1 Beschreibung des untersuchten physikalischen Systems

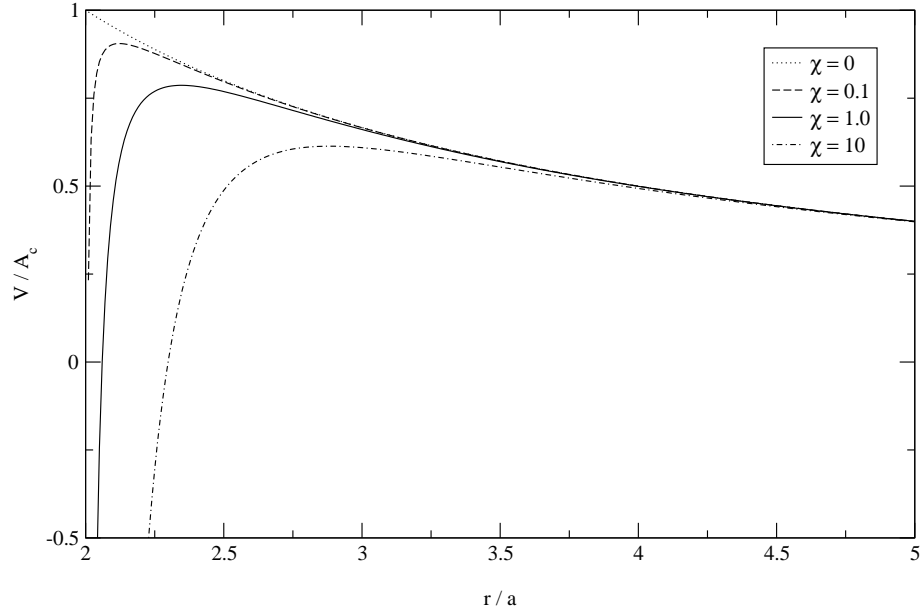


Abbildung 4.1: Gesamte potenzielle Energie V zweier kugelförmiger Partikel mit Coulomb- und van der Waals-Wechselwirkung als Funktion des Partikelabstands r/a .

Energie, die die Partikel aufwenden müssen, um von unendlicher Entfernung zum Kontaktabstand $r = 2a$ zu gelangen.

Für $\chi > 0$ nimmt die (nun aus der Coulomb- und der van der Waals-Energie zusammengesetzte) Energie-Barriere

$$V_B = \max \{V(r)\}, \quad 2a \leq r < \infty, \quad (4.5)$$

die die Partikel überwinden müssen, um von unendlicher Entfernung zum Kontaktabstand $r = 2a$ zu gelangen, durch den Einfluß der van der Waals-Anziehung ab. Zudem gibt es stets einen Bereich $2a \leq r \leq r_0(\chi)$ von Partikelabständen, für den $V(r) < 0$ ist. Negative Werte $V(r)$ entsprechen einer Bindung des Partikelpaars.

In dem Hamaker-Modell der van der Waals-Bindung, auf dem Gleichung (4.4) basiert, divergiert die Bindungsenergie zwischen den Partikeln bei $r = 2a$. Dies führt auch in Gleichung (4.4) zu einer divergenten Bindungsenergie, während sich im Experiment eine endliche Bindungsenergie zwischen den

Kapitel 4 Stabilität einer monopolar geladenen Suspension

Partikeln einstellt, da wegen der kurzreichweitigen Abstoßung der Atome der Abstand zwischen den Partikeln nicht viel kleiner als die Gitterkonstante des Partikelmateri als werden kann.

Coulomb- und van der Waals-Energie in einem System mit vielen Partikeln

In einem System mit mehr als zwei Partikeln ist sowohl das Coulomb- als auch das van der Waals-Potenzial, in dem sich die Partikel bewegen, paarweise additiv. Man kann zeigen, dass sich bei einer Teilchenzahldichte ρ der typische Abstand ℓ nächstbenachbarter Partikel verhält wie [60]

$$\ell \propto \rho^{-1/3}. \quad (4.6)$$

Entsprechend ist die Energiebarriere, die nächstbenachbarte Partikel überwinden müssen, um in Kontakt zu gelangen, gegeben durch [60]

$$V_B(\ell) = \max \{V(r) - V(\ell)\}, \quad 2a \leq r < \ell. \quad (4.7)$$

Da die van der Waals-Wechselwirkung im Vergleich zur Coulomb-Wechselwirkung mit wachsendem Partikelabstand sehr rasch abfällt, hängt die Änderung der Energiebarriere V_B außer bei sehr hohen Teilchenzahldichten ρ im wesentlichen nur von der Änderung in der Coulomb-Energie des Partikel-Paares ab.

Zusammenspiel von potenzieller und thermischer Energie der Partikel

Neben der Coulomb- und der van der Waals-Energie bestimmt die thermische Energie der Partikel die Dynamik des Systems. Auf Grund von Kollisionen mit benachbarten Fluidmolekülen führen die Partikel eine ungeordnete Brownsche Bewegung durch. Der Diffusionstensor \mathbf{D} eines Partikels ist dabei gemäß der Einstein-Beziehung [15] mit der Mobilität des Partikels verbunden:

$$\mathbf{D} = k_B T \boldsymbol{\mu}. \quad (4.8)$$

k_B ist dabei die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur des das Partikel umgebenden Fluids.

4.2 Beschreibung der verwendeten Computersimulation

Durch die Brownsche Bewegung können Partikel entgegen der abstoßenden Coulomb-Kraft zu einem Abstand zusammengeführt werden, in dem die van der Waals-Wechselwirkung zu einer Bindung der Partikel führt. Umgekehrt kann die Brownsche Bewegung aber auch dazu führen, dass ein zu einem solchen Agglomerat gebundenes Partikelpaar wieder gelöst wird.

Die Agglomeration von Partikeln in einem solchen System wurde von Dammer et. al. [57, 58] untersucht. Das Gesamtpotenzial aus Coulomb- und van der Waals-Energie wurde dabei wie folgt idealisiert: Im Falle eines Partikelabstands $r > 2a$ eines Partikelpaares wirkt auf die Partikel nur die Coulomb-Wechselwirkung. Sobald die beiden Partikel in Kontakt kommen ($r = 2a$), kommt es zu einer irreversiblen Bindung zwischen den Partikeln durch die van der Waals-Wechselwirkung. Die Energie-Barriere, die benachbarte Partikel bis zum Kontakt überwinden müssen, entspricht daher der Coulomb-Barriere.

Ausgehend von einem System gleich großer Partikel mit identischer Ladung und einer thermischen Energie $k_B T$, die oberhalb der typischen Coulomb-Barriere V_B liegt, kommt es zunächst zu einer raschen Agglomeration von Partikeln. Durch die proportional zur Agglomeratgröße wachsende Ladung kommt es zu einem Anstieg der Coulomb-Barriere V_B zwischen den Agglomeraten. Sobald die Coulomb-Barriere die thermische Energie übersteigt, wird eine weitere Agglomeration immer unwahrscheinlicher, ist aber prinzipiell weiterhin möglich.

Auf einer für Experimente oder praktische Anwendungen relevanten Zeitskala ist mit $E_B > k_B T$ eine bezüglich der Agglomeratgröße stabile Suspension erreicht. Die weitere Agglomeration auf sehr langen Zeitskalen zeigt jedoch ein interessantes physikalisches Verhalten: Unabhängig von der anfänglich vorhandenen Größen- oder Ladungsverteilung der Partikel stellt sich nach einer Übergangszeit eine (auf die mittlere Agglomeratgröße bezogen) universelle Größenverteilung der Agglomerate ein.

4.2 Beschreibung der verwendeten Computersimulation

Das in Abschnitt 4.1 beschriebene Modell soll nun mit Hilfe einer Brownschen-Dynamik-Computersimulation [15] untersucht werden. Diese funktioniert wie

Kapitel 4 Stabilität einer monopolar geladenen Suspension

folgt: Ausgehend von einem Startzeitpunkt t_0 wird die Bewegung jedes Partikels in der Suspension in kleinen Zeitschritten Δt verfolgt. Die Bewegung $\Delta \vec{R}_i$ jedes Partikels i in einem Zeitschritt setzt sich dabei aus einem deterministischen Anteil $\Delta \vec{R}_{i,\text{det}}$ und einem diffusiven Anteil $\Delta \vec{R}_{i,\text{diff}}$ zusammen:

$$\Delta \vec{R}_i = \Delta \vec{R}_{i,\text{det}} + \Delta \vec{R}_{i,\text{diff}}. \quad (4.9)$$

Der deterministische Anteil der Partikelbewegung ist durch die Coulomb- und van der Waals-Kraft sowie durch die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Partikeln bestimmt, während der diffusive Anteil der Bewegung durch die Brownsche Bewegung der Partikel gegeben ist.

Berechnung des deterministischen Anteils der Bewegung

Auf die Partikel wirken sowohl die van der Waals-Kraft als auch die Coulomb-Kraft als Paarwechselwirkung. Wie jedoch in Abb. 4.1 zu sehen ist, hat die van der Waals-Kraft nur bei kleinen Partikelabständen einen wesentlichen Einfluß auf die Partikelwechselwirkung. Daher wird das Modell wie folgt vereinfacht: Für Partikelpaare, bei denen sich die Partikel nicht berühren, wird nur die Coulombwechselwirkung berücksichtigt. Eine Berechnung der van der Waals-Wechselwirkung findet nicht statt. Sobald sich zwei Partikel jedoch berühren, werden diese durch die van der Waals-Kraft "verklebt" und bilden ein untrennbar verbundenes Agglomerat.

Mit diesem vereinfachten Modell muss in jedem Zeitschritt nur die Coulomb-Wechselwirkung zwischen allen Partikeln berechnet werden. Die Coulomb-Kraft für jedes Partikel i ergibt sich aus Gleichung (2.11) zu:

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{z_i z_j q_e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|^2}. \quad (4.10)$$

Weiter muss in jedem Zeitschritt die Mobilitätsmatrix $\boldsymbol{\mu}$ neu berechnet werden. Für die deterministische Bewegung der Partikel folgt

$$\Delta \vec{R}_{i,\text{det}} = \sum_{j=1}^N \boldsymbol{\mu}_{ij} \vec{F}_j \Delta t. \quad (4.11)$$

4.2 Beschreibung der verwendeten Computersimulation

Für die Berechnung der Mobilitätsmatrix stehen die in Kapitel 3 vorgestellten Modelle zur Verfügung. Im Folgenden wird $\boldsymbol{\mu}$ mit Hilfe der Jeffrey-Onishi-Reibungsmatrix berechnet, um die in Kapitel 3.4 und 3.5 diskutierten unphysikalischen Artefakte einer direkten Berechnung des Mobilitätstensors zu vermeiden.

Berechnung des diffusiven Anteils der Bewegung

Neben der deterministischen Bewegung führen die Partikel auch eine Brownsche Bewegung aus. Der Diffusionstensor \mathbf{D} der Partikel hängt dabei über die Einsteinsche Beziehung mit dem Mobilitätstensor $\boldsymbol{\mu}$ zusammen:

$$\mathbf{D}_{ij} = k_B T \boldsymbol{\mu}_{ij}. \quad (4.12)$$

Der diffusive Anteil $\Delta \vec{R}_{i,\text{diff}}$ der Bewegung berechnet sich durch [15]

$$\Delta \vec{R}_{i,\text{diff}} = \sum_{j=1}^N \vec{\nabla} \mathbf{D}_{ij} \Delta t + \vec{\xi}_i. \quad (4.13)$$

Der erste Term in Gleichung (4.13) spiegelt die bevorzugte Diffusion der Partikel von Bereichen niedriger Beweglichkeit in Bereiche höherer Beweglichkeit wieder. Der zweite Term $\vec{\xi}_i$ entspricht einer ungeordneten Brownschen Bewegung der Partikel. Für die Momente von $\vec{\xi}_i$ gilt:

$$\langle \vec{\xi}_i \rangle = 0 \text{ und } \langle \vec{\xi}_i(\Delta t) \vec{\xi}_j(\Delta t) \rangle = \delta_{ij} 2 \mathbf{D}_{ij} \Delta t. \quad (4.14)$$

Das für die Berechnung von $\vec{\nabla} \mathbf{D}_{ij}$ in Gleichung (4.13) notwendige Verfahren ist numerisch sehr aufwendig². Die einzelnen Schritte sind:

- a) Berechnung der Jeffrey-Onishi-Reibungsmatrix \mathbf{Z}
- b) Inversion der Reibungsmatrix: $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{Z}^{-1}$
- c) Numerische Berechnung von $\vec{\nabla} \boldsymbol{\mu}$

²Wird $\boldsymbol{\mu}$ nicht aus der Jeffrey-Onishi-Reibungsmatrix, sondern nach dem Modell von Rotne und Prager ([33], siehe Kapitel 3.5) berechnet, so vereinfacht sich die Berechnung von (4.13) erheblich, da für die Rotne-Prager-Mobilitätsmatrix $\vec{\nabla} \boldsymbol{\mu} = 0$ gilt.

Kapitel 4 Stabilität einer monopolar geladenen Suspension

Darüber hinaus ist auch die Berechnung von Brownschen Bewegungen $\vec{\xi}_i$ in Gleichung (4.13) mit den Eigenschaften aus Gleichung (4.14) aufwendig, da für die direkte Berechnung eine Choleski-Dekomposition der Mobilitätsmatrix $\boldsymbol{\mu}$ notwendig ist [15, 62]. In der Literatur wurden bereits Methoden vorgeschlagen, die Berechnung von (4.13) zu vereinfachen [41, 42, 54]. Die Anwendung dieser Methoden setzt aber die Verwendung einer vereinfachten, dünn besetzten Reibungsmatrix \mathbf{Z} voraus, in der nur nächstbenachbarte Partikel eine hydrodynamische Wechselwirkung zeigen.

Um eine aufwendige Berechnung des diffusiven Bewegungsanteils zunächst zu vermeiden, wurde in der in diesem Kapitel verwendeten Simulation eine starke Vereinfachung gewählt. Die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Partikeln wird in der Berechnung von $\Delta\vec{R}_{i,\text{diff}}$ vernachlässigt, als Mobilitätsmatrix wird die Einzelteilchen-Mobilitätsmatrix

$$\mu_{ij} = \frac{1}{6\pi\eta a}\delta_{ij}\mathbf{1} \quad (4.15)$$

verwendet, wobei δ_{ij} wieder dem Kronecker-Symbol entspricht. Gleichung (4.13) vereinfacht sich damit zu

$$\Delta\vec{R}_{i,\text{diff}} = \vec{\xi}_i \quad (4.16)$$

mit

$$\langle \vec{\xi}_i \rangle = 0 \text{ und } \langle \xi_\alpha(\Delta t)\xi_\beta(\Delta t) \rangle = \delta_{\alpha\beta}\frac{2k_B T}{6\pi\eta a}\Delta t. \quad (4.17)$$

Periodische Randbedingungen

Mit heute existierenden Computern ist es nicht möglich, eine einem realen Experiment entsprechende Zahl von Partikeln zu simulieren. Stattdessen wird die Simulation auf ein kleines Volumenelement der untersuchten Suspension beschränkt, in dem sich eine relativ kleine Zahl von Partikeln befindet. Durch die Verwendung von periodischen Randbedingungen wird das Simulationsvolumen dann in alle Richtungen periodisch fortgesetzt. Abb. 4.2 zeigt eine schematische, zweidimensionale Darstellung des dreidimensionalen Simulationsvolumens. Das simulierte Teilvolumen ist würfelförmig mit der Kantenlänge L . Zu der Startzeit t_0 der Simulation befinden sich N elektrisch gleich geladene, kugelförmige Partikel mit Radius a innerhalb des

4.2 Beschreibung der verwendeten Computersimulation

Simulationsvolumens. Die Teilchenzahldichte in dem simulierten Volumen ergibt sich damit zu $\rho = N/L^3$.

Zu jedem Partikel j innerhalb des Simulationsvolumens gibt es eine unendlich große Zahl von Bildpartikeln j' , die sich jeweils in einer der periodisch fortgesetzten Zellen befinden. Für die Berechnung der Wechselwirkungskräfte zwischen einem Partikel i und einem weiteren Partikel j wird eine "minimum image"-Methode verwendet [46]: Zunächst wird aus der Menge $\{j, j'\}$ des Partikels j und aller Bildpartikel j' dasjenige ausgewählt, das den kleinsten Abstand zu i aufweist. Die auf i wirkende Wechselwirkungskraft wird dann nur zwischen i und diesem nächstgelegenen Partikel berechnet.

Agglomeration von Partikeln

Die Simulation wird zu Beginn mit N identischen Partikeln gestartet, deren Bewegung in den folgenden Zeitschritten berechnet wird. Sobald zwei der Partikel sich so nahe kommen, dass sie miteinander in Kontakt stehen, bilden sie durch die van der Waals-Wechselwirkung einen festen Kontakt aus, der nicht mehr aufgebrochen werden kann. Ein solches Agglomerat kann dann im Laufe der Zeit durch weitere Kontakte mit Partikeln oder Agglomeraten weiter wachsen.

In der Simulation wird eine möglichst einfache Darstellung der Agglomerate gewählt: Sobald zwei Partikel i und j mit Radius a und Ladung q_i bzw. q_j einander berühren, werden sie durch ein neues Partikel mit Radius a und Ladung $q_i + q_j$ ersetzt. Auf diese Weise bleibt die Summe der Ladungen im Simulationsvolumen erhalten, während die Teilchenzahl und der Volumenanteil der Partikel im Laufe der Zeit abnimmt.

Diese stark vereinfachende Darstellung der Agglomerate hat den Vorteil, dass mit der steigenden Ladung der Agglomerate und der damit verbundenen Zunahme der Coulomb-Barriere zwischen den Agglomeraten ein wesentlicher Faktor der Dynamik des Systems wiedergegeben wird, während die weiteren Aspekte der Simulation (hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikeln und Agglomeraten, Rotation der Agglomerate, Fraktale Dimension der Agglomerate, usw.) möglichst einfach gehalten werden. Ein Nachteil der Vereinfachung ist jedoch, dass mit wachsender Agglomeratgröße die Mobilität der Agglomerate und ihre Ausdehnung (und damit die Effizienz beim "Einfangen" neuer Partikel und Agglomerate) nicht korrekt wiedergegeben werden.

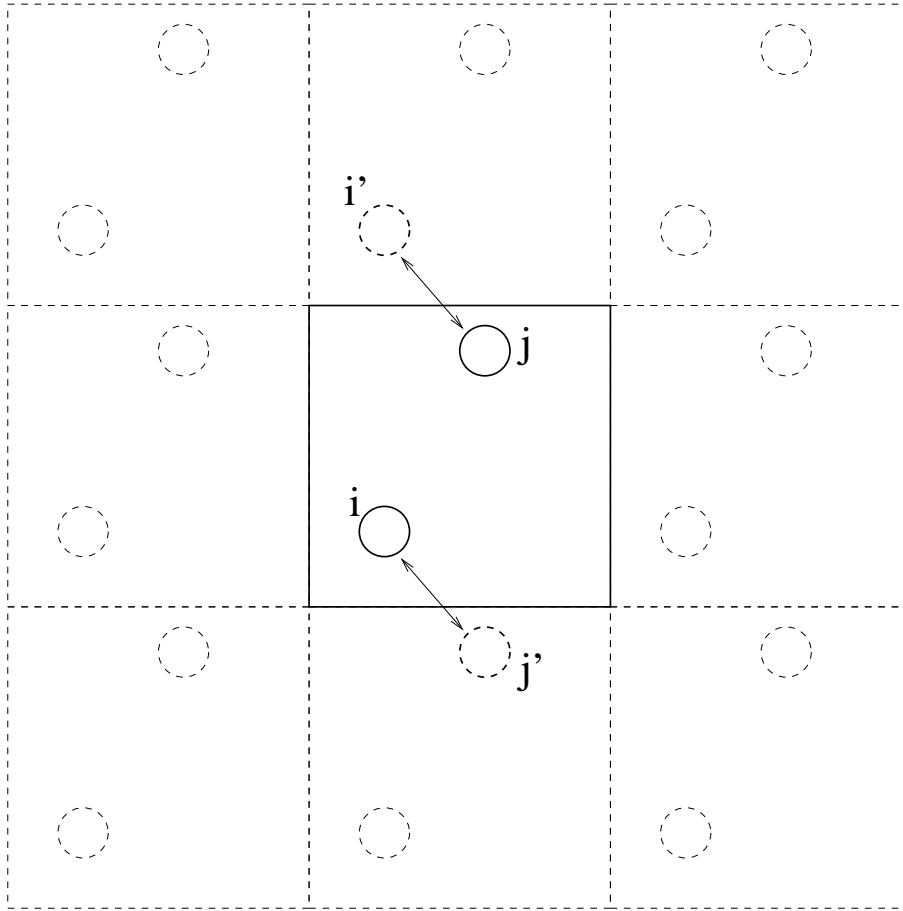


Abbildung 4.2: Schematische zweidimensionale Darstellung des dreidimensionalen Simulationsvolumens. Die nächstliegenden periodischen Bilder des Simulationsvolumens sind gestrichelt dargestellt. In der Simulationszelle sind zwei Partikel dargestellt. Die Berechnung der Wechselwirkungskräfte erfolgt immer mit dem nächstliegenden Bild des Partners, falls dieses näher liegt als das Partnerpartikel selbst.

Zusammenfassung

Abschließend sollen die einzelnen Schritte des Simulationsablaufs noch einmal zusammengefasst werden. Die Simulation startet mit N identischen, kugelförmigen (Primär-)Partikeln. Die Bewegung jedes Partikels wird in Zeit-

4.2 Beschreibung der verwendeten Computersimulation

schritten Δt berechnet. Die Berechnung jedes Zeitschritts umfasst die folgenden Schritte:

1. Berechnung der Coulomb-Kraft zwischen allen Partikeln.
2. Berechnung der Reibungsmatrix \mathbf{Z} nach dem Modell von Jeffrey und Onishi.
3. Berechnung der Mobilitätsmatrix $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{Z}^{-1}$.
4. Berechnung der deterministischen Bewegung jedes Partikels:

$$\Delta \vec{R}_{i,\text{det}} = \sum_{j=1}^N \boldsymbol{\mu}_{ij} \vec{F}_j \Delta t.$$

5. Berechnung der Brownschen Bewegung jedes Partikels:

$$\Delta \vec{R}_{i,\text{diff}} = \vec{\xi}_i.$$

Die hydrodynamische Wechselwirkung der Partikel wird in der Brownschen Bewegung nicht berücksichtigt.

6. Bewegung der Partikel:

$$\vec{R}_i(t + \Delta t) = \vec{R}_i(t) + \Delta \vec{R}_{i,\text{det}} + \Delta \vec{R}_{i,\text{diff}}.$$

7. Überprüfung auf Partikelkollisionen. Partikel, die sich gegenseitig berühren, werden zu einem neuen Agglomeratpartikel zusammengefasst, das die Summe der Ladungen trägt. Die restlichen Eigenschaften des Agglomeratpartikels sind identisch zu denen der Primärpartikel.
8. Berechnung der mittleren Agglomeratgröße $s(t)$. $s(t)$ gibt die mittlere Zahl von Primärpartikeln in jedem Partikel an.

Alternativ kann in der Simulation die hydrodynamische Wechselwirkung der Partikel vollkommen abgeschaltet werden. Statt der in den Schritten 2 und 3 berechneten Vielteilchen-Mobilitätsmatrix wird dann in Schritt 4 die Einzelpartikel-Mobilitätsmatrix

$$\boldsymbol{\mu}_{ij} = \delta_{ij} \frac{1}{6\pi\eta a} \mathbf{1}$$

verwendet.

4.3 Erste Ergebnisse der Computersimulation

Abb. 4.3 zeigt die mittlere Agglomeratgröße s als Funktion der Zeit t für zwei Systeme mit jeweils anfänglich $N = 500$ Partikeln. Die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Partikeln wurde in diesen Systemen nicht berücksichtigt. Beide Systeme unterscheiden sich nur in der Temperatur und damit in der thermischen Energie, die den Partikeln zur Verfügung steht. Die Parameter der Simulation wurden so gewählt, dass sie einem Partikelradius von $a = 3\mu\text{m}$ und einer Primärpartikelladung von einer Elementarladung entsprechen. Jede Kurve wurde durch Mittelung von 20 Simulationsläufen gebildet. Der Zeitschritt Δt in der Simulation wurde so gewählt, dass die mittlere Bewegung der Partikel pro Zeitschritt nicht größer als das 0.01-fache des Partikelradius ist. Der in Abb. 4.3 dargestellte Zeitabschnitt entspricht damit wenigstens 10^8 Zeitschritten.

In Abb. 4.3 ist zu Beginn der Simulation (bis zu einer Zeit von ca. 10000 Sekunden) ein schnelles Wachstum der mittleren Agglomeratgröße s zu beobachten. Anschließend geht die Kurve in einen Bereich über, in dem nur noch ein relativ langsames Wachstum der Agglomerate zu beobachten ist. Der Übergang zwischen schnellem und langsamem Wachstum ist durch das Verhältnis zwischen der thermischen Energie der Partikel und der Coulomb-Barriere zwischen den Partikeln bestimmt.

Zu Beginn der Simulation trägt jedes der Partikel eine elektrische Ladung q_0 . Für die Agglomeratgröße s_0 , bei der gerade die thermische Energie und die Coulomb-Barriere gleich sind, gilt:

$$k_B T = \frac{s_0^2 q_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0\ell} - \frac{s_0^2 q_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 2a}, \quad (4.18)$$

wobei $\ell \approx LN^{-1/3}$ der typische Abstand nächstbenachbarter Agglomerate und L die Kantenlänge des würfelförmigen Simulationsvolumens ist. Abb. 4.4 zeigt die Daten aus Abb. 4.3, wobei die mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ mit s_0 reskaliert wurde. Die Kurven für beide Temperaturen sind nun fast gleich.

Abb. 4.5 zeigt die mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ für drei Systeme, in denen die hydrodynamische Wechselwirkung der Partikel berücksichtigt wurde.

4.3 Erste Ergebnisse der Computersimulation

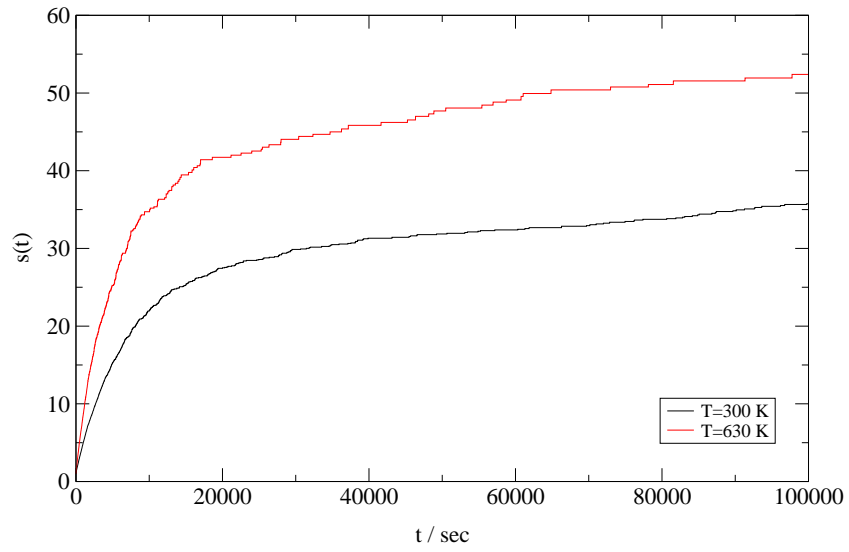


Abbildung 4.3: Mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System ohne hydrodynamische Wechselwirkung.

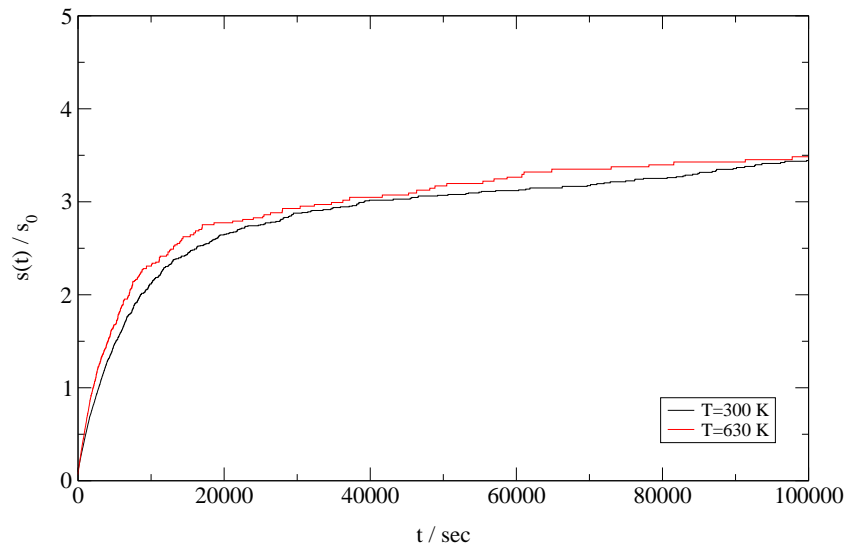


Abbildung 4.4: Reskalierte mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System ohne hydrodynamische Wechselwirkung.

Kapitel 4 Stabilität einer monopolar geladenen Suspension

Auch hier ist anfänglich ein schnelles Wachstum der Agglomerate zu sehen, das nach ca. 10000 Sekunden in ein langsames Wachstum übergeht. Abb. 4.6 zeigt die mit s_0 reskalierten Daten aus Abb. 4.5. Wie in Abb. 4.4 zeigen die reskalierten Kurven einen gemeinsamen Verlauf.

Die Abb. 4.7 und 4.8 zeigen eine Gegenüberstellung der Daten aus Simulationen mit und ohne hydrodynamischer Wechselwirkung der Partikel bei ansonsten identischen Parametern der Simulation. Wie man erkennt, ist die Wachstumsrate der Agglomerate anfänglich gleich. Erst bei dem Übergang vom schnellen zum langsamen Wachstum werden in den Simulationen mit Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkung deutlich größere Agglomerate gebildet. Der Grund dafür liegt darin, dass die hydrodynamische Wechselwirkung die Mobilität der Partikel in Bereichen mit hoher Partikeldichte stark reduziert. Allerdings ist zu beachten, dass in der vorliegenden Simulation die hydrodynamische Wechselwirkung nur in der deterministischen Bewegung der Partikel beachtet wurde. Die Brownsche Bewegung der Partikel dagegen wurde durch die reduzierte Mobilität der Partikel in dichten Bereichen nicht eingeschränkt. Diese ungleiche Behandlung der deterministischen und der diffusiven Partikelbewegung trägt sicherlich zu der Bildung größerer Agglomerate in den Simulationen mit Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkung bei.

Um abschließend zu klären, welchen Einfluß die hydrodynamische Wechselwirkung auf die Agglomeration monopolar geladener Partikel hat, sind also weitere Simulationen notwendig, in denen die hydrodynamische Partikelwechselwirkung auch in der Brownschen Bewegung berücksichtigt wird.

4.3 Erste Ergebnisse der Computersimulation

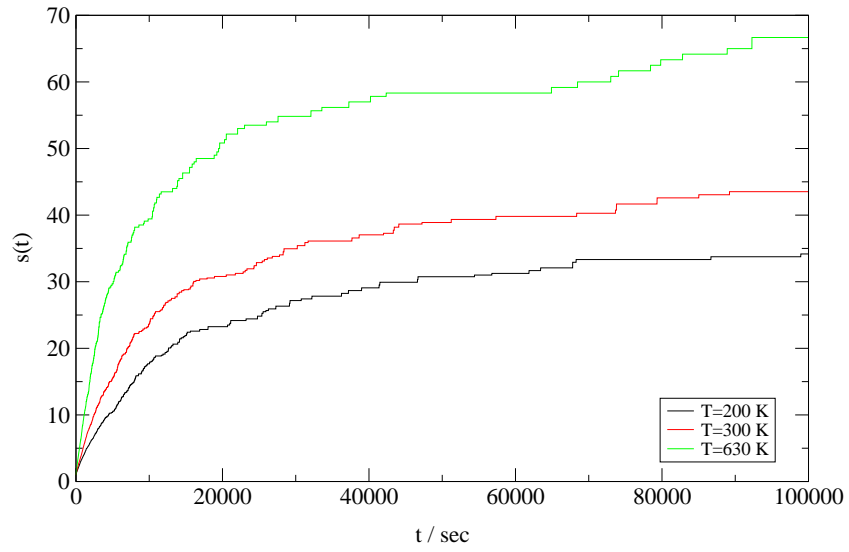


Abbildung 4.5: Mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System mit hydrodynamischer Wechselwirkung.

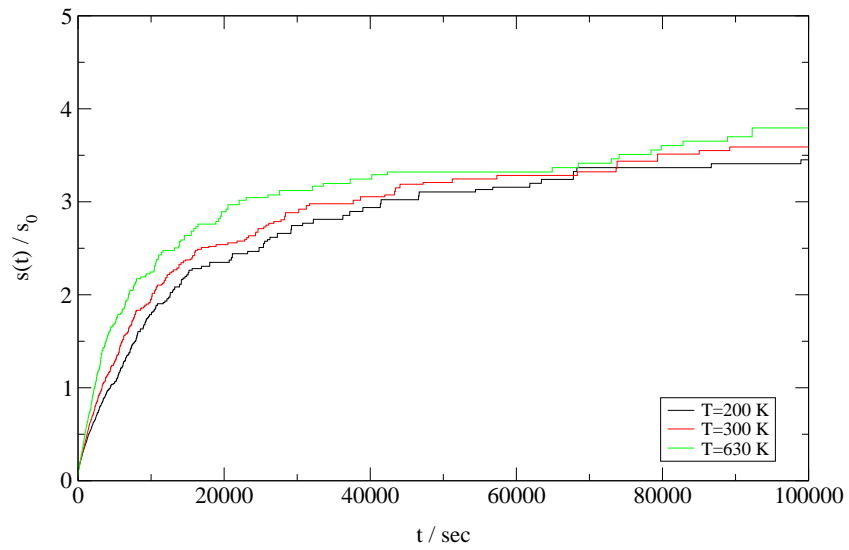


Abbildung 4.6: Reskalierte mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System mit hydrodynamischer Wechselwirkung.

Kapitel 4 Stabilität einer monopolar geladenen Suspension

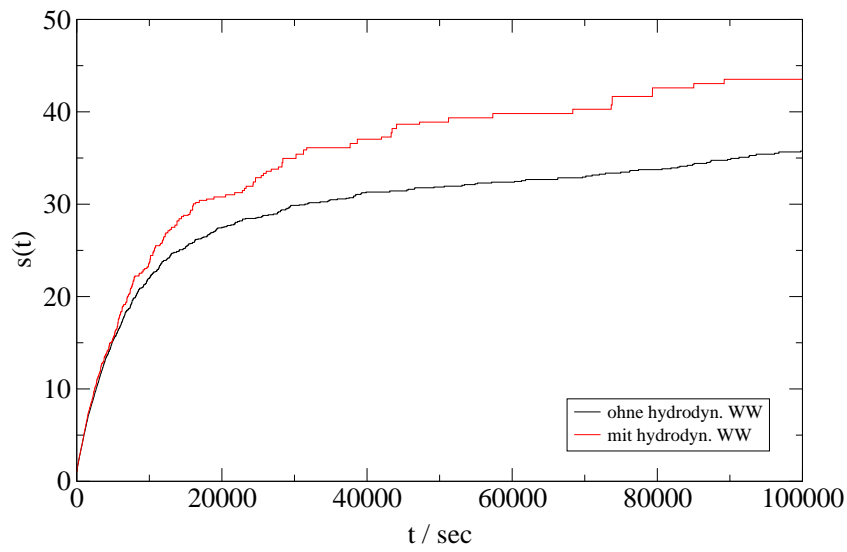


Abbildung 4.7: Mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System mit und ohne hydrodynamischer Wechselwirkung bei $T=300\text{K}$.

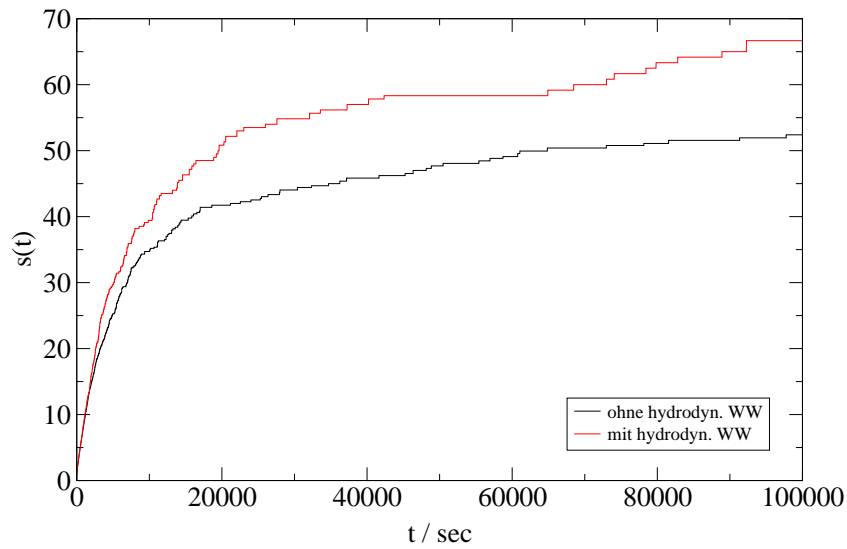


Abbildung 4.8: Mittlere Agglomeratgröße $s(t)$ in einem System mit und ohne hydrodynamischer Wechselwirkung bei $T=630\text{K}$.

Kapitel 5

Aggregation ungleichnamig geladener Partikel im Detail

In den bisherigen Simulationen wurde stets angenommen, dass die gesamte Ladung jedes Partikels in seinem Mittelpunkt fixiert ist. In diesem Kapitel soll nun der Fall untersucht werden, dass die Ladungen an festen Positionen auf der Partikeloberfläche fixiert sind. Dies ist bei Partikeln aus elektrisch isolierenden Materialien beispielsweise dann der Fall, wenn die elektrischen Ladungen durch reibende Kontakte auf die Partikel aufgebracht wurden.

Bei der Betrachtung von an der Partikeloberfläche fixierten Ladungen kommt es zu einigen interessanten Fragen, insbesondere in Suspensionen mit ungleichnamig geladenen Partikeln. Hier können während der Agglomeration zweier Partikel unterschiedliche Ladungen so nahe beieinander platziert werden, dass es praktisch zu einer Rekombination der Ladungen kommt. Wenn die Partikel neben den unterschiedlichen Ladungen auch stark voneinander abweichende Größen haben (wie es beispielsweise in dem in der Einleitung beschriebenen Beschichtungsproblem der Fall ist), stellt sich die Frage, ob die Ladungen auf der Oberfläche des großen Partikels auch bevorzugt von gegennamig geladenen kleinen Partikeln abgedeckt werden. Dies ist für $T = 0$ immer dann der Fall, wenn die ankommenden Partikel nicht bereits vorher auf ihrer deterministischen Trajektorie die Oberfläche des großen Partikels berühren und dort absorbiert werden. Für Temperaturen $T > 0$ kann die Brown'sche Bewegung die Ladungsrekombination verhindern.

Im folgenden wird sowohl durch eine analytische Rechnung als auch durch numerische Simulationen gezeigt, dass im Grenzfall eines sehr großen Trägerpartikels und punktförmiger Adsorbatpartikel ein gewisser Anteil der auftreffenden Adsorbatpartikel exakt die Gegenladungen trifft und kompensiert. Die Dichte der restlichen auftreffenden Partikel verteilt sich auf einen konstanten Hintergrund sowie einen mit zunehmender Entfernung r zur Zielladung wie r^{-1} abnehmenden Anteil.

Des Weiteren wird untersucht, welche Rolle die Brownsche Rotationsbewegung der Partikel auf die Kompensation der Ladungen hat. Dazu wird die Agglomeration zweier gleich großer, ungleichnamig geladener Partikel untersucht. Es zeigt sich, dass der Grad der Ladungskompensation durch das Verhältnis aus Partikelradius und Bjerrumlänge bestimmt ist.

5.1 Aggregation im Grenzfall starker Größenunterschiede

Die in diesem Abschnitt behandelte Frage lautet, welchen Einfluß eine oder mehrere auf der Oberfläche des Trägerpartikels fixierte Ladungen auf die Dichte der auftreffenden Adsorbatpartikel haben. Zur Vereinfachung soll angenommen werden, dass das Trägerpartikel so groß ist, dass es durch eine unendlich ausgedehnte Wand repräsentiert werden kann. Die Adsorbatpartikel werden nacheinander in großer Entfernung zur Wand in das System eingesetzt. Jegliche Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatpartikeln werden vernachlässigt. Weiter werden hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der Wand vernachlässigt. Auf die Adsorbatpartikel wirken also nur Coulomb- und Brownsche Kräfte sowie Stokessche Reibung. Van der Waals-Kräfte zwischen der Wand und den Partikeln werden als eine reine Klebekraft implementiert. Abb. 5.1 zeigt das Modellsystem für eine einzelne, auf der Wand fixierte Ladung.

Die Bewegung jedes Adsorbatpartikels kann im überdämpften Limes beschrieben werden. Die Partikeltrajektorie $\vec{r}(t)$ ergibt sich durch die folgende Langevin-Gleichung:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{F}_C}{6\pi\eta a} + \vec{\xi} \quad (5.1)$$

5.1 Aggregation im Grenzfall starker Größenunterschiede

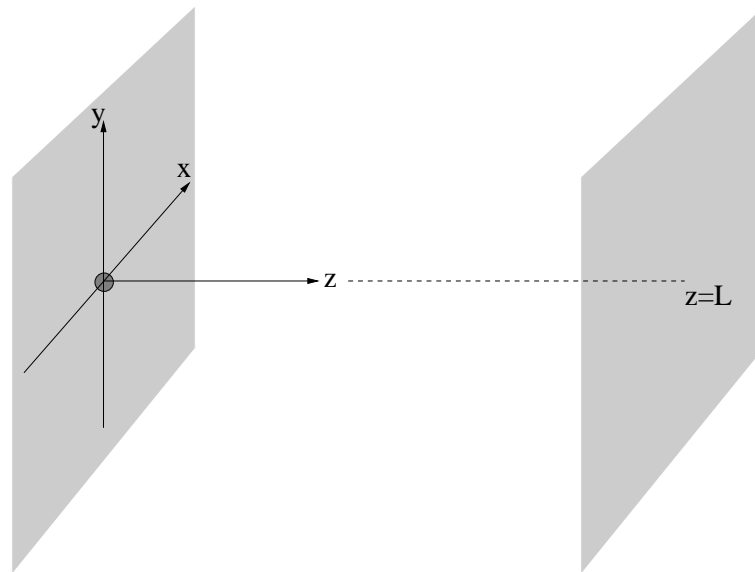


Abbildung 5.1: Lage des Koordinatensystems und Darstellung der Randbedingungen. In der Ebene $z=L$ starten nacheinander geladene Punktteilchen. Elektrische Kräfte wirken immer nur zwischen dem einzelnen Teilchen und der Ladung im Koordinatenursprung. Partikel, die die Ebene $z=0$ erreichen, werden absorbiert. Gesucht ist die Verteilung der ankommenden Teilchen in $z=0$. Für die Untersuchungen im zweidimensionalen System ist die Bewegung der Adsorbatpartikel auf die x - z -Ebene beschränkt.

Kapitel 5 Aggregation ungleichnamig geladener Partikel

$\vec{F}_C = -q^2\vec{r}/4\pi\epsilon\epsilon_0r^3$ ist die auf das Partikel wirkende Coulombkraft, $\vec{\xi}$ ein durch die Brownsche Bewegung hervorgerufenes Gauß'sches Rauschen mit den Korrelationen

$$\langle \xi \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle \xi_i(t)\xi_j(t') \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta a} \delta_{ij} \delta(t - t'). \quad (5.2)$$

Der in den Gleichungen (5.1) und (5.2) verwendete Radius a des Partikels ist so zu verstehen, dass das Punktteilchen eine endliche Mobilität $1/6\pi\eta a$ und Diffusionskonstante $D = k_B T/6\pi\eta a$ besitzt. In jeder weiteren Hinsicht wird das Partikel als punktförmig angenommen.

Alternativ kann die Teilchenbewegung auch durch eine Fokker-Planck-Gleichung [24] beschrieben werden. Diese gibt die zeitliche Entwicklung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $P(\vec{r}, t)$ des Partikels, d.h. der Wahrscheinlichkeit, mit der das Partikel zur Zeit t im Volumenelement $d\vec{r}$ um den Ort \vec{r} herum zu finden ist, an. Die Fokker-Planck-Gleichung hat die Form einer Kontinuitätsgleichung der Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t). \quad (5.3)$$

Der Wahrscheinlichkeitsstrom $\vec{j}(\vec{r}, t)$ ist gegeben durch

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = D \left(-\vec{\nabla} P - \frac{\vec{\nabla} E}{k_B T} P \right) \quad (5.4)$$

$$= -D \cdot \vec{\nabla} P + P \vec{v} \quad (5.5)$$

wobei E das Coulombpotential, D die Diffusionskonstante des Teilchens und

$$\vec{v} = -\frac{q^2\vec{r}}{24\pi^2\epsilon\epsilon_0\eta ar^3} = -\frac{Q}{r^2} \frac{\vec{r}}{r} \quad (5.6)$$

die Teilchengeschwindigkeit im überdämpften Limes ist. Alle Konstanten werden in der Größe Q zusammengefasst.

Einsetzen des Wahrscheinlichkeitsstroms ergibt:

5.2 Analytische Lösung der Fokker-Planck-Gleichung

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D (\nabla^2 P) - (\vec{\nabla} P) \cdot \vec{v} - P (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \quad (5.7)$$

Durch Transformation von Ort und Zeit gemäß

$$\begin{aligned} \vec{r} &\rightarrow \frac{Q}{D} \vec{r} \\ t &\rightarrow \frac{Q^2}{D^3} t \end{aligned}$$

erhält man schließlich die dimensionslose, parameterlose Fokker-Planck-Gleichung

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \nabla^2 P - (\vec{\nabla} P) \cdot \vec{v} - P (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \quad (5.8)$$

mit $\vec{v} = -\vec{r}/r^3$. Die Parameterlosigkeit bedeutet, dass Lösungen der Gleichung (5.8) bis auf die Wahl der Längen- und Zeiteinheit universell sind.

5.2 Analytische Lösung der Fokker-Planck-Gleichung

Gleichung (5.8) beschreibt die (zeitabhängige) Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Partikel, das in einer Entfernung L zur Wand in das System eingesetzt wurde und unter Einfluß der Coulombkraft diffundiert. Sobald das Partikel zum ersten mal die Wand bei $z = 0$ berührt, wird er dort adsorbiert. Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit $\rho(r)$, mit der das Partikel in einer Entfernung $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ von der fixierten Ladung auf der Wand auftritt. Um $\rho(r)$ zu berechnen kann äquivalent ein quasi-stationärer Prozeß betrachtet werden, bei dem viele, nicht untereinander wechselwirkende Partikel kontinuierlich an einem zufälligen Ort in Entfernung $z = L$ zur Wand eingesetzt werden und aus dem System entfernt werden, sobald sie zum ersten Mal die Wand bei $z = 0$ berühren. Für diesen quasistationären Prozeß ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_s(\vec{r})$, einen Partikel am Ort \vec{r} zu finden, eine Lösung der stationären Fokker-Planck-Gleichung

$$\nabla^2 P_s - (\vec{\nabla} P_s) \cdot \vec{v} - P_s (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) = 0 \quad (5.9)$$

Kapitel 5 Aggregation ungleichnamig geladener Partikel

mit der Randbedingung

$$P_s(\vec{r})|_{z=0} = 0. \quad (5.10)$$

Im Grenzfall $L \rightarrow \infty$ und für eine einzige an der Wand befestigte Zielladung kann Gleichung (5.9) sowohl in zwei als auch in drei räumlichen Dimensionen exakt gelöst werden. Im zweidimensionalen Fall sind die Adsorbatpartikel auf eine Bewegung in der x - z -Ebene eingeschränkt. Die mathematische Herleitung der Lösungen ist in den Anhängen A.1 und A.2 wiedergegeben. Sie lauten

$$P_s(\vec{r}) = \begin{cases} z & \text{in 2D} \\ z \left(1 + \frac{1}{2r}\right) & \text{in 3D} \end{cases} \quad (5.11)$$

Der Wahrscheinlichkeitsstrom \vec{j} ist im zweidimensionalen Fall gegeben durch

$$\vec{j} = -\vec{e}_z - x\vec{r}/r^3 = \begin{pmatrix} -xz/r^3 \\ -1 - z^2/r^3 \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

und lautet im dreidimensionalen Fall

$$\vec{j} = -\left(1 + \frac{1}{2r}\right) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{(1+r)}{2} \frac{z}{r^4} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (5.13)$$

Abb. 5.2 zeigt die Flusslinien des Vektorfeldes \vec{j} im zwei- und dreidimensionalen Fall. Diese Flusslinien entsprechen nicht zwingend den Trajektorien einzelner Adsorbatpartikel, sondern geben an jedem Ort die Richtung an, in die sich ein Adsorbatpartikel mit der grössten Wahrscheinlichkeit bewegen wird. In beiden Abbildungen ist eine Separatrix zu erkennen. Diese trennt einen Bereich, in dem alle Flusslinien exakt zur Ladung im Koordinatenursprung führen, von einem Bereich, in dem alle Flusslinien zu anderen Orten der Ebene $z = 0$ führen. In beiden Fällen kann die Separatrix auch analytisch berechnet werden (siehe Anhänge A.1 und A.2).

Die Dichte ρ der auf der Wand pro Zeiteinheit auftreffenden Adsorbatpartikel ist proportional zu $j_z(\vec{r})|_{z=0}$, der z -Komponente der Wahrscheinlichkeitsstromdichte an der Wand. Die Dichte auftreffender Partikel im Abstand r zur fixierten Wandladung lautet

$$\rho(r) = \begin{cases} 1 + 2\delta(r) & \text{in 2D} \\ 1 + \frac{1}{2r} + \frac{\pi}{2}\delta(r) & \text{in 3D} \end{cases} \quad (5.14)$$

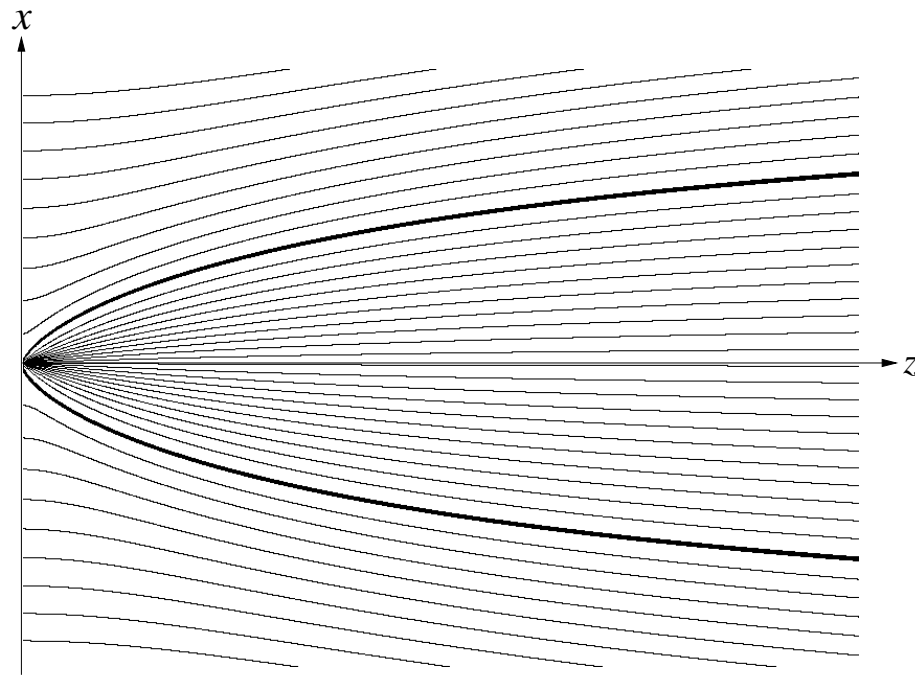


Abbildung 5.2: Flusslinien der Wahrscheinlichkeitsstromdichte $\vec{j}(r)$. Gezeigt ist ein Schnitt durch die x - z -Ebene der dreidimensionalen Lösung. Der Verlauf der Flusslinien für das zweidimensionale Problem ist sehr ähnlich. Die Separatrix ist hervorgehoben.

$\delta(r)$ ist dabei die Diracsche Delta-Distribution. Da die Formulierungen der stationären FP-Gleichung (5.9) und der zeitabhängigen FP-Gleichung (5.8) äquivalent zueinander sind, kann $\rho(r)$ auch als ein Maß für die Wahrscheinlichkeit betrachtet werden, mit der ein einzelnes Adsorbatpartikel im Abstand r zur Zielladung auf dem Trägerpartikel auftritt.

Bisher wurde nur eine einzige Zielladung auf dem Trägerpartikel betrachtet. Beschränkt man sich jedoch auf den zweidimensionalen Fall, so kann die Lösung (5.11) auch auf eine Verteilung $\lambda(r)$ von Zielladungen erweitert werden. Dies rührt daher, dass die Lösung der stationären FP-Gleichung in zwei Dimensionen, $P_s = z$, unabhängig von der Position der Zielladung ist. Setzt man diese Lösung in die stationäre Fokker-Planck-Gleichung (5.9) ein, so verschwindet der Term $\nabla^2 P$ und die Gleichung wird linear im Coulombpotenzial, das in v enthalten ist. Da die Lösung $P_s = z$ für jede Punktladung gilt, ist sie damit auch für jede mögliche Verteilung von Ladungen $\lambda(r)$ auf der $z=0$ -Achse richtig. Die zugehörige Dichte eintreffender Partikel ergibt sich zu

$$\rho(r) = 1 + 2\lambda(r). \quad (5.15)$$

5.3 Numerische Lösung der Langevin-Gleichung

Die diskretisierte Bewegungsgleichung für einen Partikel kann direkt aus der Langevin-Gleichung (5.1) hergeleitet werden und lautet

$$d\vec{r} = -\frac{Q}{r^2} \frac{\vec{r}}{r} dt + \sqrt{2Ddt} \vec{\mathcal{R}}. \quad (5.16)$$

Die Konstante $Q = q^2/(4\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot 6\pi\eta a)$ entspricht der Definition aus Gleichung (5.6). $\vec{\mathcal{R}}$ ist ein Vektor gaussverteilter Zufallszahlen mit einer Varianz $\sigma^2 = 1$.

Gleichung (5.16) kann analog zu Gleichung (5.8) durch den Übergang $\vec{r} \rightarrow (Q/D)\vec{r}$ und $t \rightarrow (Q^2/D^3)t$ dimensionslos gemacht werden. Man erhält die parameterfreie Gleichung

$$d\vec{r} = -\frac{\vec{r}}{r^3} dt + \sqrt{2dt} \vec{\mathcal{R}}. \quad (5.17)$$

5.3 Numerische Lösung der Langevin-Gleichung

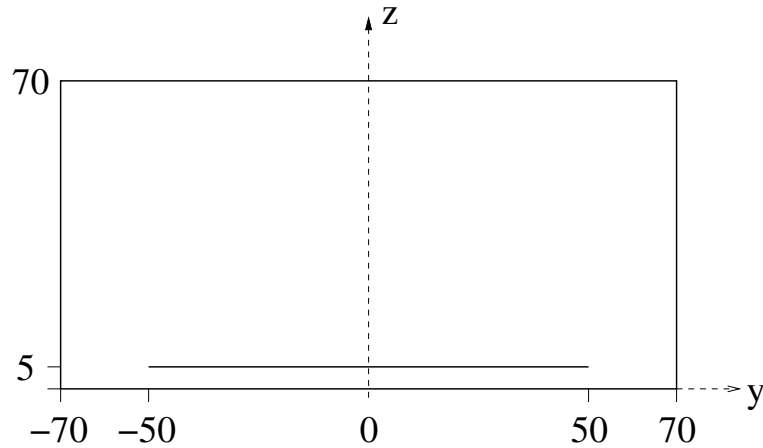


Abbildung 5.3: Randbedingungen der numerischen Simulation. Das Bild zeigt einen zweidimensionalen Schnitt durch den dreidimensionalen Simulationsaufbau. Die x-Achse zeigt aus der Papierebene heraus zum Leser hin.

Die numerische Integration von Gleichung (5.17) kann in einer Computersimulation für viele verschiedene Realisierungen der Brownschen Bewegung \vec{R} durchgeführt werden.

Abb. 5.3 zeigt einen zweidimensionalen Schnitt durch den dreidimensionalen Simulationsaufbau. Eine oder mehrere Zielladungen sind an der y-Achse befestigt. Punktpartikel werden in der Ebene $(-50 \leq x, y \leq +50, z = +5)$ eingesetzt und starten von dort ihre Diffusionsbewegung. Um zu verhindern, dass sich Partikel zu weit von der Region um die Zielladungen herum entfernen, wird das Simulationsvolumen von weiteren Wänden bei $x, y = \pm 70$ und $z = +70$ eingeschlossen. Partikel, die eine der Wände berühren, werden aus der Simulation entfernt.

Vergleich der numerischen und analytischen Resultate

Als Test für die numerische Integration der Langevin-Gleichung (5.17) soll gezeigt werden, dass für eine einzelne Zielladung die analytischen Ergebnisse aus Gleichung (5.14) durch die Computersimulation reproduziert werden. Dieser Vergleich ist notwendig, da sich die Randbedingungen in der Computersimulation durch die hinzugefügten absorbierenden Wände und die relativ

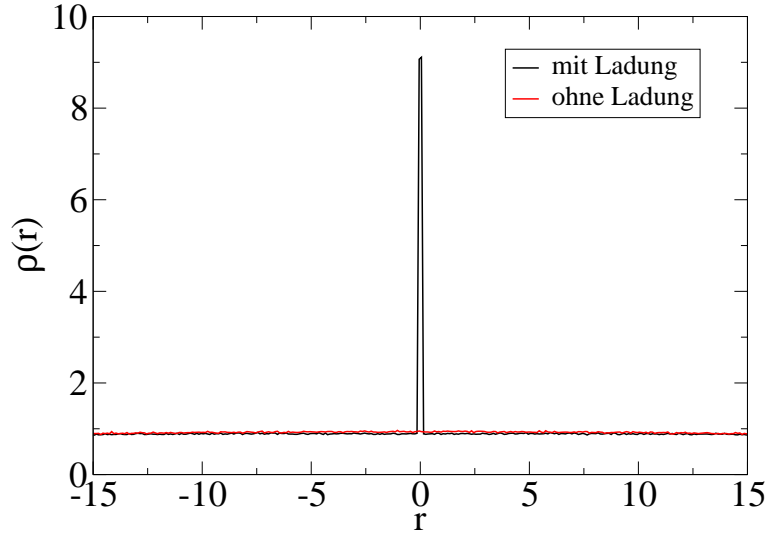


Abbildung 5.4: Dichte $\rho(r)$ auftreffender Partikel auf der Zielwand in einer zweidimensionalen Simulation. Die rote Linie zeigt Daten für ein System ohne anziehende Ladung.

nah zur Zielladung startenden Punktpartikel von den Randbedingungen der analytischen Lösung unterscheiden.

Abb. 5.4 zeigt die Dichte $\rho(r)$ der auf der Zielwand am Ort r auftreffenden Partikel in einer zweidimensionalen Simulation. Die rote Linie zeigt Daten für eine Simulation ohne eine anziehende Ladung auf der Wand, die schwarze Linie mit einer anziehenden Ladung im Koordinatenursprung. Die Normierung ist so gewählt, dass $\rho = 1$ einer homogenen Verteilung aller gestarteten Punktteilchen auf der Zielwand entsprechen würde. Der in der Abbildung zu $\rho = 1$ fehlende Anteil entspricht den Partikeln, die von den weiteren, den Simulationsraum begrenzenden, Wänden absorbiert wurden. Dieser Anteil wird in den folgenden Bildern durch eine geeignete Normierung herausgerechnet.

Abb. 5.5 zeigt die relative Anzahl N der in einem kreisförmigen Gebiet mit Radius R um die Zielladung herum auftreffenden Partikel. $N(R)$ ergibt sich

5.3 Numerische Lösung der Langevin-Gleichung

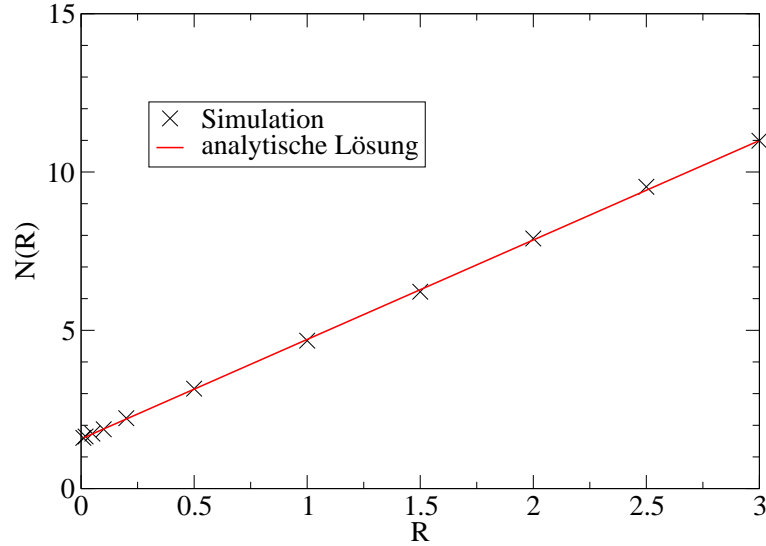


Abbildung 5.5: Relative Anzahl N der in einem Gebiet mit Radius R um die Zielladung herum auftreffenden Partikel in einem dreidimensionalen System. Die konstante Hintergrunddichte wurde abgezogen.

aus Gleichung (5.14) zu

$$N(R) = \int_0^R \left(1 + \frac{1}{2r}\right) 2\pi r dr + \frac{\pi}{2} = \pi R^2 + \pi R + \frac{\pi}{2}. \quad (5.18)$$

Der von einem konstanten Hintergrund herrührende Anteil πR^2 wurde in Abb. 5.5 sowohl von der analytischen Lösung als auch von den Simulationsdaten abgezogen. Die Simulationsdaten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem analytischen Ergebnis.

Numerische Ergebnisse für mehrere Zielladungen

Als nächstes soll untersucht werden, welche Auswirkungen mehrere räumlich getrennte Zielladungen auf die Verteilung $\rho(\vec{r})$ der eintreffenden Punktpartikel haben. Die dimensionslose Langevin-Gleichung für ein solches System

Kapitel 5 Aggregation ungleichnamig geladener Partikel

mit n Zielladungen lautet

$$d\vec{r} = \sum_{i=1}^n -\frac{\vec{r} - \vec{r}_i}{(r - r_i)^3} dt + \sqrt{2dt}\vec{\mathcal{R}}. \quad (5.19)$$

\vec{r}_i bezeichnet dabei die Position, an der Ladung i auf der Wand fixiert ist.

Abb. 5.6 (a)-(d) zeigt die Dichte $\rho(\vec{r})$ auftreffender Partikel für Systeme mit ein bis vier Zielladungen. Die Randbedingungen entsprechen dem in Abb. 5.3 dargestellten System, die Zielladungen sind auf der y-Achse mit einem Abstand von zwei Längeneinheiten fixiert. $\rho(y)$ wurde durch eine Mittelung über einen schmalen Streifen ($|x| \leq 0.5$) entlang der y-Achse berechnet. Die roten Kurven in Abb. 5.6 wurden durch Überlagerung der $1/r$ -Schultern der analytischen Lösung (5.14) berechnet:

$$\rho(x=0, y, z=0) = 1 + \sum_{i=1}^n \frac{1}{2|y - y_i|}. \quad (5.20)$$

Obwohl diese Superposition keine Lösung der Fokker-Planck-Gleichung (5.9) für n Zielladungen ist, stimmt $\rho(y)$ gut mit den Simulationsdaten überein. Lediglich in den Fällen (c) und (d) wird die Dichte ρ in der Umgebung der äußeren Zielladungen gering überschätzt.

Abb. 5.7 zeigt die relative Stärke der in Abb. 5.6 dargestellten Deltapeaks. Wie in Abb. 5.5 wurde die Stärke der Deltapeaks aus der Dichte in einem kreisförmigen Gebiet mit Radius R um die Zielladung herum durch den Übergang $R \rightarrow 0$ gewonnen. Wie man sieht, nimmt die Gewichtung der Deltapeaks mit steigender Zahl der Zielladungen zu. Bei den in der Mitte platzierten Ladungen kommt es zudem mit einem höheren Anteil der Punktladungen zu einer exakten Rekombination.

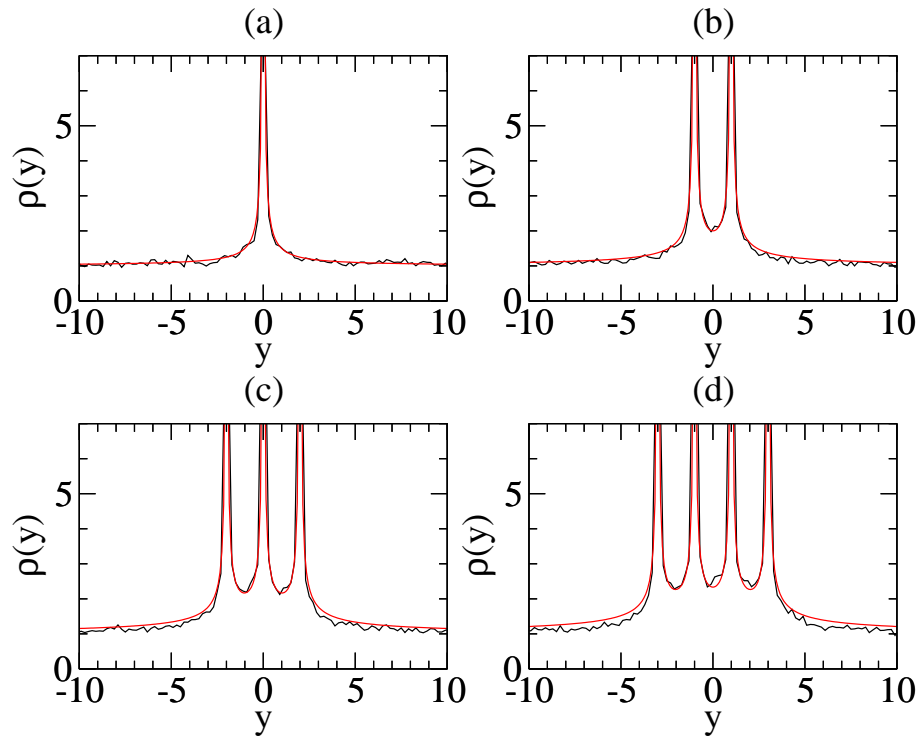


Abbildung 5.6: Dichte $\rho(r)$ auftreffender Punktpartikel entlang der y -Achse. Das Dichteprofil ist für Systeme mit einer (a), zwei (b), drei (c) und vier (d) auf der y -Achse fixierten Ladungen dargestellt. Die schwarzen Kurven zeigen aus der Simulation gewonnene Daten, die roten Kurven eine Überlagerung der analytischen Lösungen.

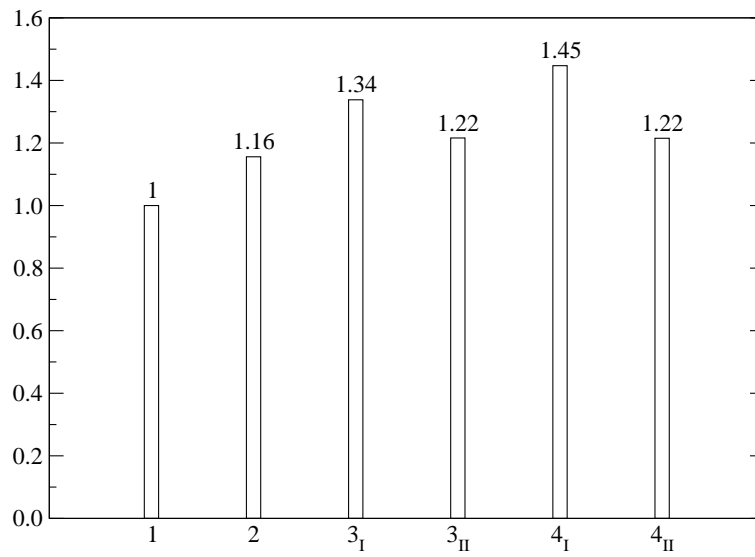


Abbildung 5.7: Relative Stärke der Deltapeaks für die Systeme mit einer (1), zwei (2), drei (3_I für die innere, 3_{II} für die beiden äußeren Zielladungen) und vier (4_I für die inneren, 4_{II} für die äußeren Zielladungen) Zielladungen aus Abb. 5.6.

5.4 Einfluß der Brown'schen Rotation

Im vorherigen Abschnitt wurde der Einfluß der elektrischen Ladungen auf die Aggregation eines unendlich großen Partikels und eines punktförmigen Partikels untersucht. Sowohl eine mögliche Rotation der Partikel als auch hydrodynamische Wechselwirkungen wurden dabei nicht in Betracht gezogen. In diesem Abschnitt soll nun der entgegengesetzte Grenzfall zweier gleich großer Partikel untersucht werden, wobei auch die Rotation der Partikel und ihre hydrodynamische Wechselwirkung einbezogen wird.

Die beiden untersuchten Partikel haben den gleichen Radius a und tragen auf ihrer Oberfläche eine fixierte Ladung $+q$ bzw. $-q$. Die Position der Ladung jedes Partikels i wird durch den Vektor \vec{Q}_i beschrieben, der vom Partikelzentrum zur Position der Ladung zeigt. Die Bewegung der Partikel erfolgt gemäß

$$\begin{aligned} d\vec{R}_i &= \left(\sum_{j=1}^2 \mu_{ij}^{tt} \vec{F}_j + \mu_{ij}^{tr} \vec{T}_j \right) dt + \vec{\xi}^t \\ d\vec{Q}_i &= \left[\left(\sum_{j=1}^2 \mu_{ij}^{rt} \vec{F}_j + \mu_{ij}^{rr} \vec{T}_j \right) dt + \vec{\xi}^r \right] \times \vec{Q}_i. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Es wurden zwei verschiedene Fälle untersucht: zum einen eine Bewegung der Partikel ohne hydrodynamische Wechselwirkung. In diesem Fall ist

$$\mu_{ii}^{tt} = \frac{1}{6\pi\eta a} \mathbf{1}, \quad \mu_{ii}^{rr} = \frac{1}{8\pi\eta a^3} \mathbf{1} \quad (5.22)$$

und alle weiteren Elemente der Mobilitätstensoren sind Null. $\vec{\xi}^t$ und $\vec{\xi}^r$ sind gegeben durch

$$\vec{\xi}^t = \sqrt{2 \frac{k_B T}{6\pi\eta a}} dt \vec{\mathcal{R}} \quad \text{und} \quad \vec{\xi}^r = \sqrt{2 \frac{k_B T}{8\pi\eta a^3}} dt \vec{\mathcal{R}}, \quad (5.23)$$

wobei $\vec{\mathcal{R}}$ ein Vektor gaußverteilter Zufallszahl mit Varianz 1 ist.

Im zweiten untersuchten Fall ist die Mobilität der Partikel durch die Jones-Schmitz-Mobilitätsmatrix aus Abschnitt 3.3.2.2 gegeben. Die Brown'sche Bewegung wird so gewählt, dass

$$\langle (\vec{\xi}_i)_\alpha (\vec{\xi}_j)_\beta \rangle = 2(\mu_{ij})_{\alpha\beta} k_B T dt \quad (5.24)$$

Kapitel 5 Aggregation ungleichnamig geladener Partikel

erfüllt ist. i und j indizieren dabei das Partikel, α und β die Komponenten der Vektoren und Tensoren.

Die Bewegung der Partikel wird für verschiedene Partikelradien a , Ladungen q und Temperaturen T und für viele Realisierungen der Brown'schen Bewegung simuliert. Zu Beginn jeder Simulation starten die Partikel in einem Abstand von 10 Partikelradien. Die Position der Ladung auf den Partikeln ist zufällig. Die Simulation stoppt, wenn die beiden Partikel sich berühren, und der Abstand ℓ der beiden Ladungen wird als Maß für das verbleibende Dipolmoment gemessen.

Es stellt sich heraus, dass der Kontaktabstand ℓ der Ladungen nur eine Funktion des Verhältnisses von Partikelradius a und Bjerrum-Länge L_B ist. Die Bjerrum-Länge ist definiert durch

$$L_B = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad (5.25)$$

und gibt den Abstand der Partikel an, in dem die Coulomb-Wechselwirkungsenergie und die thermische Energie gleich sind. Bei Partikelabständen unterhalb der Bjerrum-Länge dominiert die Coulomb-Wechselwirkung die Partikelbewegung, bei größeren Abständen die thermische Energie.

Abb. 5.8 zeigt Simulationsergebnisse für ein zweidimensionales System ohne hydrodynamische Wechselwirkung. Für drei verschiedene Kombinationen aus Partikelradien und Temperatur wurden Simulationen für verschiedene Partikelladungen (und damit verschiedene Bjerrum-Längen) durchgeführt. Dargestellt ist die mittlere Entfernung ℓ/a der Ladungen bei Kontakt der Partikel als Funktion der Bjerrum-Länge L_B , ebenfalls gemessen in a . Jeder Datenpunkt wurde durch Mittelung über 10^4 Simulationsläufe gewonnen. Alle Datenpunkte liegen, bis auf statistische Schwankungen, auf einer gemeinsamen Kurve.

In Systemen, in denen die Bjerrum-Länge L_B sehr viel kleiner als der Partikelradius a ist, ist die Position der Ladungen bei Agglomeration der Partikel unkorreliert. In diesem Fall kann der erwartete mittlere Ladungsabstand durch eine einfache numerische Integration berechnet werden. Er beträgt $\ell = 2.26a$ in einem zweidimensionalen und $\ell = 2.33a$ in einem dreidimensionalen System. Dieser Wert wird durch die Simulation in zwei (Abb. 5.8) und in drei (Abb. 5.9) Dimensionen reproduziert. Mit wachsender Bjerrumlänge

5.4 Einfluß der Brown'schen Rotation

L_B kommt es ab $L_B \approx a$ zu immer stärkeren Korrelationen zwischen den Positionen der Ladungen, der Dipolabstand bei Kontakt der Partikel nimmt ab. Schließlich kommt es im Fall $L_B \gg a$ immer zu einer exakten Rekombination der Ladungen, das verbleibende Dipolmoment geht gegen Null.

Abb. 5.9 zeigt Simulationsergebnisse in einem dreidimensionalen System, wobei Simulationen mit und ohne Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkung durchgeführt wurden. Im Übergangsbereich $L_B \approx a$ bis $L_B \approx 100a$ kommt es zu einer stärkeren Reduktion des verbleibenden Dipolabstandes, wenn hydrodynamische Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

Da die Mobilität der Partikel mit abnehmendem Partikelabstand durch die hydrodynamische Wechselwirkung stark verringert wird, kommt es zu einer Verlangsamung der Partikelbewegung vor dem Agglomerationsvorgang. Es ist anzunehmen, dass diese Verlangsamung der Partikelbewegung zu der stärkeren Korrelation der Ladungspositionen führt. Um Einflüsse durch den endlichen Zeitschritt dt bei Simulationen mit und ohne hydrodynamischer Wechselwirkung zu vermeiden, wurde in allen Simulationen dt adaptiv an den Abstand der Partikel so angepasst, dass eine möglichst genaue Ermittlung des verbleibenden Ladungsabstands möglich ist.

Schließlich ist zu bemerken, dass in der Bewegungsgleichung (5.21) die bereits in Abschnitt 4.2 diskutierte Divergenz des Diffusionstensors $\vec{\nabla}(k_B T \boldsymbol{\mu})$ nicht berücksichtigt wurde. Dies kann wie folgt gerechtfertigt werden: Der Jones-Schmitz-Mobilitätstensor (3.62) und der Rotne-Prager-Mobilitätstensor (3.90) stimmen in den wie r^{-1} und r^{-3} abfallenden Termen überein. Für diese Terme verschwindet die Divergenz des Mobilitätstensors [15]. Die Divergenz des Diffusionstensors fällt also mit zunehmendem Partikelabstand deutlich schneller ab als der Diffusionstensor selbst.

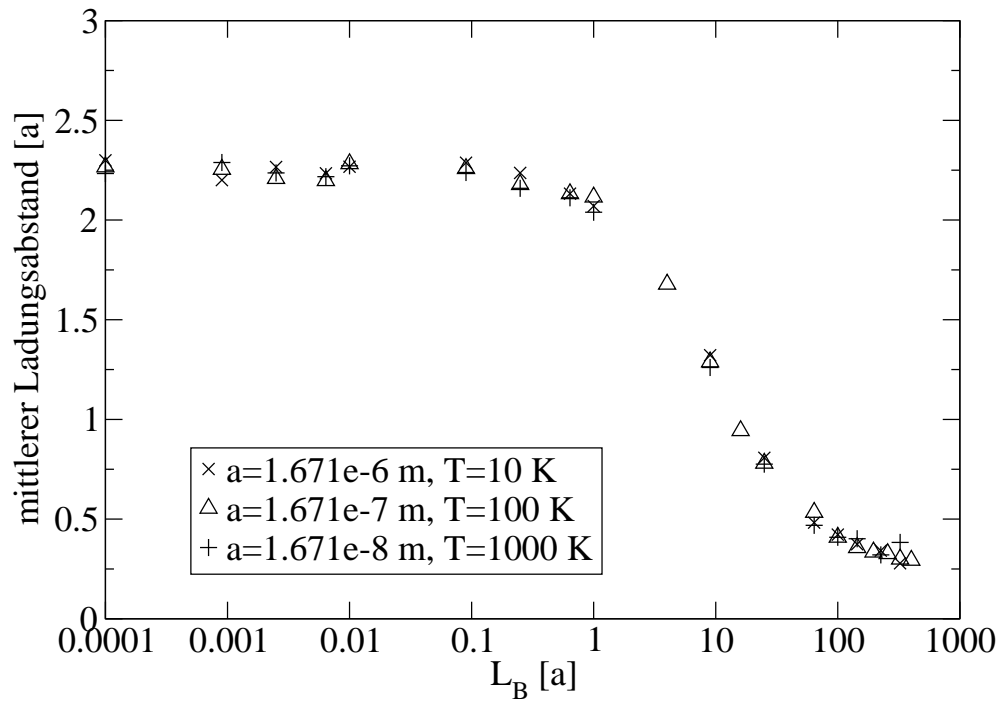


Abbildung 5.8: Mittlerer verbleibender Abstand der Ladungen als Funktion der Bjerrum-Länge L_B . Jeder Datenpunkt entspricht dem Mittelwert über 10^4 Realisierungen der Brown'schen Bewegung. Hydrodynamische Wechselwirkungen wurden vernachlässigt.

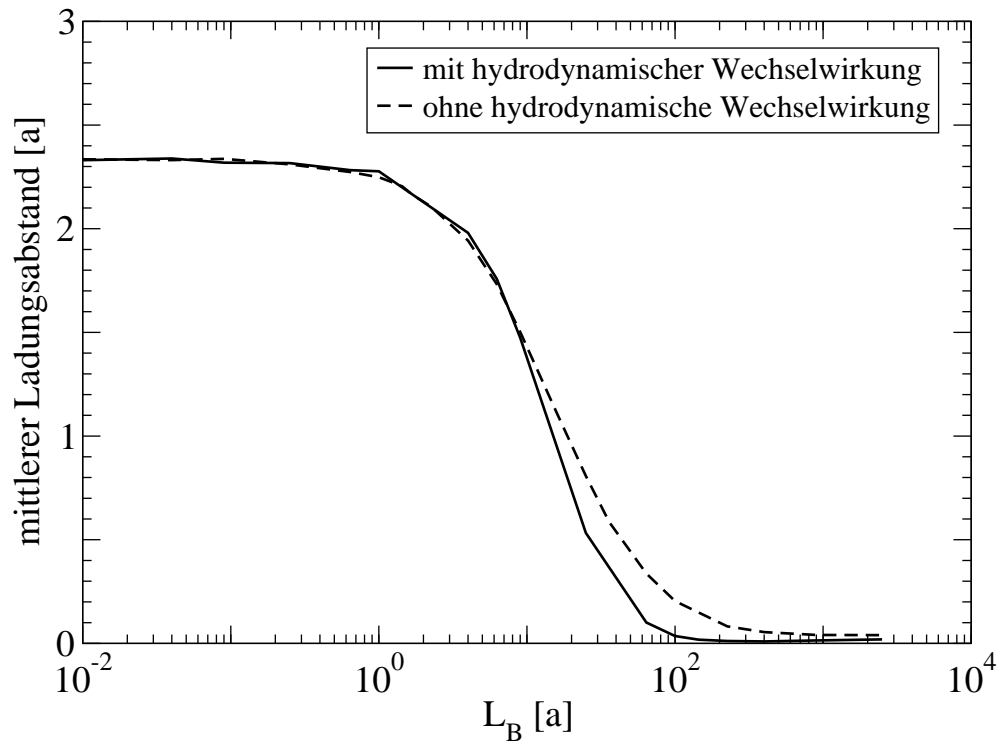


Abbildung 5.9: Mittlerer verbleibender Abstand der Ladungen als Funktion der Bjerrum-Länge L_B . Simulationen wurden mit und ohne hydrodynamische Wechselwirkung.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das dynamische Verhalten elektrisch geladener Partikel in Suspensionen untersucht. Einen ersten Schwerpunkt der Untersuchung bildete die Berechnung der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen den suspendierten Partikeln. Die hydrodynamische Wechselwirkung kann durch eine Vielteilchen-Mobilitätsmatrix oder die dazu inverse Vielteilchen-Reibungsmatrix ausgedrückt werden. In Kapitel 3 wurden mehrere Modelle zur Berechnung dieser Matrizen vorgestellt und miteinander verglichen. Das Hauptergebnis ist dabei, dass eine direkte Berechnung der Mobilitätsmatrix, in der sowohl Zwei- als auch Mehrteilchen-Wechselwirkungen berücksichtigt werden, in der Anwendung zu unphysikalischen Artefakten führt. Eine im Prinzip analoge Berechnung der Vielteilchen-Reibungsmatrix zeigt diese Artefakte hingegen nicht. Dies ist auch deshalb von besonderer Bedeutung, weil in einer Computersimulation der Partikeldynamik normalerweise die direkte Berechnung der Mobilitätsmatrix bevorzugt wird.

In Kapitel 4 wurden erste Ergebnisse einer Simulation elektrisch gleichnamig geladener Partikel vorgestellt. Durch kurzreichweitige van der Waals-Kräfte können die suspendierten Partikel trotz der elektrostatischen Abstoßung dauerhafte Agglomerate bilden. Die Agglomerationsrate innerhalb der Suspension wird durch das Verhältnis von thermischer Energie der Partikel und der Coulomb-Barriere bestimmt. Wird in der Simulation bei der Berechnung des deterministischen Anteils der Partikelbewegung die hydrodynamische Wechselwirkung berücksichtigt, so kommt es zur Ausbildung größerer und damit

auch stärker geladener Agglomerate. Allerdings wurde in den bisherigen Simulationen der Einfluß der hydrodynamischen Wechselwirkung auf die diffusive Partikelbewegung vernachlässigt. Hier sind also noch weitere Simulationen notwendig, um eine endgültige Aussage über den Einfluß hydrodynamischer Wechselwirkungen treffen zu können.

Die Agglomeration entgegengesetzt geladener Partikel wurde detailliert in Kapitel 5 untersucht. Hier waren zwei Grenzfälle von Interesse: Zum einen der Grenzfall stark unterschiedlicher Partikelgrößen, zum anderen der Grenzfall gleich großer, kugelförmiger Partikel. Im ersten Fall konnte gezeigt werden, dass die elektrische Partikelladung zu einer bevorzugten Rekombination von Ladungen führt. Eine mögliche Anwendung ist hier die gezielte Beschichtung von Oberflächen mit Nanopartikeln. Der zweite untersuchte Grenzfall ist dadurch interessant, dass hier die Rotationsbewegung der Partikel zu einem großen Teil die Dynamik bestimmt. Im Ergebnis wird das verbleibende Dipolmoment eines aggregierten Partikelpaares durch das Verhältnis der Partikelradien und der Bjerrum-Länge bestimmt. Die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Partikeln führt zu einem kleineren verbleibenden Dipolmoment.

Anhang A

Lösung der Fokker-Planck-Gleichung

In diesem Anhang wird die in Abschnitt 5.1 behandelten Fokker-Planck-Gleichung sowohl für die Partikelbewegung in einer Ebene als auch im dreidimensionalen Raum analytisch gelöst. Die Einschränkung auf eine zweidimensionale Partikelbewegung ist deshalb interessant, weil in diesem Fall auch eine Lösung für eine Verteilung von anziehenden Ladungen auf der Wand gefunden wird.

Als kurze Vorübung soll das System ohne eine an der Wand fixierte, attraktive Ladung betrachtet werden. Punktteilchen werden weit von der Wand entfernt bei $z = L$ in das System eingesetzt und diffundieren, bis sie die Wand bei $z = 0$ berühren und aus dem System entfernt werden. Die stationäre Fokker-Planck-Gleichung für ein solches System ohne attraktive Ladung lautet

$$\Delta P = 0. \tag{A.1}$$

Zusammen mit den Randbedingungen $P(z=0) = 0$ und $P(z=L) = 1$ ergibt sich die Lösung zu

$$P = \frac{1}{L}z. \tag{A.2}$$

A.1 Lösung der Gleichung in 2 Dimensionen

Analytische Lösung der Gleichung für eine Wandladung

Im zweidimensionalen Fall ist die Bewegung der Punktteilchen auf die $x - z$ -Ebene des Koordinatensystems beschränkt. Die zu lösende stationäre Fokker-Planck-Gleichung lautet:

$$\Delta P - \vec{\nabla} P \cdot \vec{v} - P(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) = 0, \quad (\text{A.3})$$

wobei $\vec{v} = -\vec{r}/r^3$ ist.

Aufgrund der Symmetrie soll die Gleichung in die folgenden, etwas ungewöhnlich definierten Polarkoordinaten transformiert werden (siehe auch Abb. A.1):

$$z = r \cos \vartheta \quad (\text{A.4})$$

$$x = r \sin \vartheta \quad (\text{A.5})$$

In diesen Koordinaten lauten die Differenzialoperatoren $\vec{\nabla}$ und Δ bei Anwendung auf ein beliebiges Skalarfeld f bzw. Vektorfeld \vec{u} [29]:

$$\vec{\nabla} f = \vec{e}_r \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + \vec{e}_\vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \quad (\text{A.6})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \frac{\partial}{\partial r} u_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} u_\vartheta + \frac{1}{r} u_r \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (\text{A.8})$$

Die (mit r^3 multiplizierte) transformierte Fokker-Planck-Gleichung lautet daher

$$\left(r^3 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + r \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + (r^2 + r) \frac{\partial}{\partial r} - 1 \right) P(r, \vartheta) = 0. \quad (\text{A.9})$$

Durch einen Produktansatz $P(r, \vartheta) = Q(\vartheta) \cdot R(r)$ ergeben sich zwei separate Gleichungen

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \mathcal{C} \right) Q(\vartheta) = 0 \quad (\text{A.10})$$

$$\left(r^3 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + (r^2 + r) \frac{\partial}{\partial r} - (1 + \mathcal{C}r) \right) R(r) = 0 \quad (\text{A.11})$$

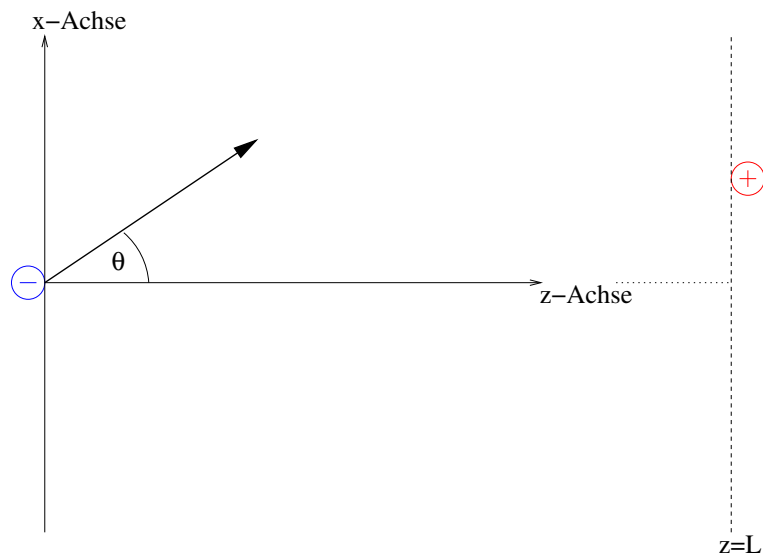


Abbildung A.1: Lage des Koordinatensystems und Darstellung der Randbedingungen. An einem zufälligen Punkt auf der Geraden $z = L$ starten kontinuierlich thermisch diffundierende, geladene Punktteilchen. Elektrische Kräfte wirken immer nur zwischen den einzelnen Teilchen und der Ladung im Koordinatenursprung. Partikel, die die Gerade $z = 0$ erreichen, werden absorbiert. Gesucht ist die Verteilung der ankommenden Teilchen in $z = 0$. Der eingezeichnete Vektor zeigt die Lage des Winkels ϑ in Polarkoordinaten.

Anhang A Lösung der Fokker-Planck-Gleichung

Beide müssen unabhängig voneinander den gleichen Eigenwert \mathcal{C} annehmen. \mathcal{C} ist durch die Lösung der Winkelgleichung bestimmt. Die allgemeine Lösung von Gl. (A.10) lautet

$$Q(\vartheta) = A \cos(\omega\vartheta) + B \sin(\omega\vartheta) \quad \text{mit} \quad \mathcal{C} = \omega^2. \quad (\text{A.12})$$

Durch die Randbedingung einer absorbierenden Wand bei $z=0$ ist

$$-\pi/2 \leq \vartheta \leq \pi/2 \quad (\text{A.13})$$

und

$$Q(-\pi/2) = Q(+\pi/2) = 0 \quad (\text{A.14})$$

vorgegeben. Daher folgt, dass $B = 0$ ist und ω eine ungerade, ganze Zahl sein muss. Die Lösung der Winkelgleichung (A.10) lautet also

$$Q(\vartheta) = A \cos(\omega\vartheta), \quad \omega = 1, 3, 5, \dots \quad (\text{A.15})$$

Für jedes ω lautet die zugehörige Radialgleichung (A.11)

$$\left(r^3 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + (r^2 + r) \frac{\partial}{\partial r} - (1 + \omega^2 r) \right) R(r) = 0. \quad (\text{A.16})$$

Die Lösungen dieser Radialgleichung haben stets die Form

$$R(r) = A(r) + B(r) \cdot \exp(1/r), \quad (\text{A.17})$$

wobei

$$A(r) = \sum_{i=0}^{\omega} a_i r^i \quad \text{und} \quad B(r) = \sum_{i=0}^{\omega} b_i r^i \quad (\text{A.18})$$

Polynome vom Grad ω sind.

Einsetzen von (A.17) und (A.18) in Gleichung (A.16) führt zu linearen Gleichungssystemen für die Koeffizienten a_i und b_i . Man findet

$$\begin{aligned} a_0 &= 0 \\ a_1 &= \text{const.} \\ a_2 &= (\omega^2 - 1)a_1 \\ a_n &= \frac{\omega^2 - (n-1)^2}{n-1} a_{n-1} \quad \text{für} \quad 3 \leq n \leq \omega \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

und

$$\begin{aligned} b_0 &= \text{const.} \\ b_1 &= -\omega^2 b_0 \\ b_2 &= \frac{1 - \omega^2}{2} b_1 \\ b_n &= \frac{(n-1)^2 - \omega^2}{n} b_{n-1} \quad \text{für } 3 \leq n \leq \omega \end{aligned} \tag{A.20}$$

Explizit lauten die ersten Lösungen also:

[illegible]

Für große Entfernungen zur Wand (und damit $z \rightarrow \infty$) kann man annehmen, dass die Lösung der Fokker-Planck-Gleichung der Lösung für ein System ohne attraktive Ladung an der Wand gleicht. Für große z muss also $P(x, z) \propto z$ gelten (vgl. Gleichung (A.2)). Diese Bedingung ist nur im Fall $\omega = 1$ erfüllt. Da zudem P auch für kleine r nicht negativ werden darf, folgt für diese Lösung $B = 0$. Die einzige verbleibende Lösung lautet also:

$$P(\vec{r}) = A \cdot z = Ar \cos(\vartheta). \quad (\text{A.22})$$

Der Wert der Integrationskonstanten A ist durch die Dichte der eingesetzten Teilchen bei $z = L$ bestimmt und somit frei wählbar. Wir setzen daher $A = 1$.

Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte kann nach Gleichung (5.5) berechnet werden und lautet in karthesischen Koordinaten

$$\vec{j} = -\frac{xz}{r^3}\vec{e}_x - \left(1 + \frac{z^2}{r^3}\right)\vec{e}_z. \quad (\text{A.23})$$

Berechnung der Dichte auftreffender Adsorbatpartikel

Die Dichte $\rho(r)$ der am Ort r auf der Wand auftreffenden Adsorbatpartikel ist durch die z -Komponente der Wahrscheinlichkeitsstromdichte bei $z = 0$ gegeben:

$$\rho(r) = -j_z(\vec{r})|_{z=0}. \quad (\text{A.24})$$

Anhang A Lösung der Fokker-Planck-Gleichung

Der Anteil der Partikel, der bei $x = 0$ exakt die Ladung trifft, führt zu einem Deltapeak, wie die folgende Rechnung zeigt:

$$\lim_{R \rightarrow 0} \left(- \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \hat{n} \cdot \vec{j} R d\vartheta \right) = \lim_{R \rightarrow 0} \left(- \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos \vartheta (R + 1) d\vartheta \right) \quad (\text{A.25})$$

$$= \lim_{R \rightarrow 0} 2(R + 1) = 2 \quad (\text{A.26})$$

Die Integration erfolgt über einen Halbkreis mit Radius R um den Koordinatenursprung herum. $\hat{n} = \vec{e}_z \cdot \cos \varphi + \vec{e}_x \cdot \sin \varphi$ ist der Normalenvektor auf dem Halbkreis.

Für $r \neq 0$ kann $\rho(r)$ direkt aus Gleichung (A.23) abgelesen werden. Die Dichte auftreffender Partikel auf der Wand ist also gegeben durch

$$\rho(x) = 1 + 2\delta(x). \quad (\text{A.27})$$

Flußlinien der Wahrscheinlichkeitsstromdichte

Die Trajektorien des Wahrscheinlichkeitsstroms ergeben sich gemäß Gleichung (A.23) durch die Differenzialgleichung

$$\frac{dz}{dx} = \frac{r^3 + z^2}{xz}. \quad (\text{A.28})$$

Die Lösungen dieser Differenzialgleichung lauten

$$z(x) = \pm \frac{x \cdot \sqrt{1 - (x + c)^2}}{x + c}, \quad (\text{A.29})$$

wobei die Integrationskonstante c die einzelnen Trajektorien indiziert.

Für die Separatrix verschwindet bei $x = 0$ die Steigung der Kurve $z(x)$, es muß also gelten

$$\left. \frac{dz}{dx} \right|_{x=0} = \pm \frac{\sqrt{1 - c^2}}{c} = 0. \quad (\text{A.30})$$

Dies ist für $c = \pm 1$ erfüllt. Durch Wahl des physikalisch bedeutsamen Zweiges erhält man die Separatrix

$$z(x) = \frac{x \cdot \sqrt{x(2 - x)}}{1 - x}. \quad (\text{A.31})$$

A.2 Lösung der Gleichung in 3 Dimensionen

Analytische Lösung der Gleichung

Wie im zweidimensionalen Fall lautet die untersuchte Fokker-Planck-Gleichung

$$\Delta P - (\vec{\nabla} P) \vec{v} - P (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) = 0 \quad (\text{A.32})$$

mit der überdampften Teilchengeschwindigkeit $\vec{v} = -\vec{r}/r^3$. Die Gleichung soll in Kugelkoordinaten transformiert werden (siehe Abb. A.1, der Winkel φ misst eine Rotation um die z -Achse).

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad (\text{A.33})$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad (\text{A.34})$$

$$z = r \cos \vartheta \quad (\text{A.35})$$

Die Differenzialoperatoren in Kugelkoordinaten lauten bei Anwendung auf ein beliebiges Skalarfeld f bzw. Vektorfeld \vec{u} [29]:

$$\vec{\nabla} f = \vec{e}_r \frac{\partial f}{\partial r} + \vec{e}_\vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \quad (\text{A.36})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \frac{2}{r} u_r + \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_\vartheta}{r \tan \vartheta} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\vartheta}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial u_\varphi}{\partial \varphi} \quad (\text{A.37})$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{r^2 \tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (\text{A.38})$$

Dies führt zur (mit r^2 multiplizierten) stationären Fokker-Planck-Gleichung in Kugelkoordinaten:

$$\left(r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + (2r + 1) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) P(r, \vartheta, \varphi) = 0. \quad (\text{A.39})$$

Mit dem Produktansatz $P(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Q(\vartheta, \varphi)$ erhält man zwei Gleichungen

$$\left(r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + (2r + 1) \frac{\partial}{\partial r} - \mathcal{C} \right) R(r) = 0 \quad (\text{A.40})$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \mathcal{C} \right) Q(\vartheta, \varphi) = 0 \quad (\text{A.41})$$

Anhang A Lösung der Fokker-Planck-Gleichung

die beide unabhängig den gleichen Eigenwert \mathcal{C} annehmen müssen.

Für die Winkelgleichung (A.41) ist zu beachten, daß die Lösung gegenüber einer Rotation um die z -Achse und damit um den Winkel φ invariant sein muß (siehe Abb. 5.1). Die Lösung der Winkelgleichung kann also nur von ϑ abhängen, also gilt

$$Q(\vartheta, \varphi) = Q(\vartheta). \quad (\text{A.42})$$

Weiterhin ist zu erwarten, daß die Lösung für große z unabhängig von den Ladungen ist, also dem Ergebnis des ungeladenen Falls (A.2) $P \propto z$ entspricht.

Die allgemeine Lösung der Winkelgleichung kann mit Hilfe von Legendre-Polynomen dargestellt werden. Es zeigt sich aber, daß die einzige Lösung, die die oben genannten Randbedingungen erfüllt, durch

$$Q(\vartheta, \varphi) = \cos \vartheta \quad \text{und} \quad \mathcal{C} = 2 \quad (\text{A.43})$$

gegeben ist.

Die zu $\mathcal{C} = 2$ gehörende Radialgleichung hat die Lösung

$$A(2r + 1) + B(2r - 1)e^{1/r}. \quad (\text{A.44})$$

Da $P(r, \vartheta, \varphi)$ auch für kleine r positiv sein muß, folgt $B = 0$. Durch die Wahl von $A = 1/2$ folgt damit die Lösung

$$P = \left(1 + \frac{1}{2r}\right) r \cdot \cos \vartheta = \left(1 + \frac{1}{2r}\right) z. \quad (\text{A.45})$$

Die zu dieser Lösung gehörende Wahrscheinlichkeitsstromdichte $\vec{j} = P\vec{u} - \vec{\nabla}P$ für $r > 0$ ist gegeben durch

$$\vec{j} = - \left(1 + \frac{1}{2r}\right) \vec{e}_z - \frac{1+r}{2} \frac{z}{r^4} \vec{r}. \quad (\text{A.46})$$

Berechnung der Dichte auftreffender Adsorbatpartikel

Analog zum zweidimensionalen Fall ist die Dichte auftreffender Adsorbatpartikel auf der Wand durch die z -Komponente der Wahrscheinlichkeitsstromdichte bei $z = 0$ gegeben. Der Anteil der Partikel, der bei $x = 0$ exakt die

A.2 Lösung der Gleichung in 3 Dimensionen

Ladung trifft, führt wieder zu einem Deltapeak:

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow 0} \left(- \int_0^{\pi/2} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi R^2 \sin \vartheta \hat{n} \cdot \vec{j} \right) &= \lim_{R \rightarrow 0} -2\pi \left(R^2 + R + \frac{1}{2} \right) \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ &= \frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

Die Integration erfolgt über eine Halbkugel mit Radius R um den Koordinatenursprung herum. \hat{n} ist der Normalenvektor auf der Kugeloberfläche.

Für $x \neq 0$ kann $\rho(r)$ direkt aus Gleichung (A.46) abgelesen werden. Die Dichte auftreffender Partikel auf der Wand in Entfernung r zur Ladung ist also gegeben durch

$$\rho(r) = 1 + \frac{1}{2r} + \frac{\pi}{2} \delta(r). \quad (\text{A.48})$$

Flußlinien der Wahrscheinlichkeitsstromdichte

Wie im zweidimensionalen Fall ergibt sich für die Flußlinien der Wahrscheinlichkeitsstromdichte eine Separatrix. Diese trennt Flußlinien, die auf der Wand an der Position der anziehenden Ladung bei $r = 0$ auftreffen, von weiter ausserhalb auftreffenden Flußlinien. Für die Separatrix ergibt sich die folgende Differenzialgleichung aus (A.46):

$$\frac{dz}{dx} = \frac{2r^4 + r^3 + (1+r)z^2}{(1+r)xz} \quad (\text{A.49})$$

Dabei wurde die Rotationssymmetrie von Gleichung (A.46) ausgenützt und $y = 0$ gesetzt. Daher ist $r = \sqrt{x^2 + z^2}$. Die Lösung dieser Differenzialgleichung lautet:

$$z(r) = r \sqrt{\frac{C + 2r + 2r^2}{1 + 2r + 2r^2}} \quad (\text{A.50})$$

wobei sich die Integrationskonstante aus $z'(0) = 0$ zu $C = 0$ ergibt. Die Gleichung der Separatrix lautet damit

$$z(x) = \frac{x\sqrt{2}}{2x^2 - 1} \sqrt{2(x^2 - x^4) + \sqrt{x^2 - x^4}}. \quad (\text{A.51})$$

Literaturverzeichnis

- [1] A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Ann. Physik **4** (1905), no. 17, 549–560.
- [2] A. Mehta (ed.), *Granular Matter: An Interdisciplinary Approach*, Springer, New York, 1994.
- [3] A.F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1995.
- [4] B. Cichocki and B.U. Felderhof, *Linear viscosity of dense colloidal suspensions*, J. Chem. Phys. **101** (1994), no. 9, 7850.
- [5] B. Cichocki and K. Hinsen, *Stokes drag on conglomerates of spheres*, Phys. Fluids **7** (1995), no. 2, 285.
- [6] B. Cichocki, R.B. Jones, R. Kutteh, and E. Wajnryb, *Friction and mobility for colloidal spheres in Stokes flow near a boundary: The multipole method and applications*, J. Chem. Phys. **112** (2000), no. 5, 2548.
- [7] B. Rinn, K. Zahn, P. Maass, and G. Maret, *Influence of hydrodynamic interactions on the dynamics of long-range interacting colloidal particles*, Europhys. Lett. **46** (1999), no. 4, 537–541.
- [8] B.U. Felderhof, *Force density induced on a sphere in linear hydrodynamics. I. Fixed sphere, stick boundary conditions*, Physica A **84** (1976), 557–568.
- [9] B.U. Felderhof, *Force density induced on a sphere in linear hydrodynamics. II. Moving sphere, mixed boundary conditions*, Physica A **84** (1976), 569–576.

- [10] C. Pozrikidis, *Introduction to Theoretical and Computational Fluid Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [11] C.-Y. Tseng, H.-K. Tsao, and S.B. Chen, *Translation Drag Coefficient of a Self-Similar Assembly of Spheres Immersed in an Incompressible Fluid*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001), no. 24, 5494.
- [12] C.W. Oseen, *Hydrodynamik*, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1927.
- [13] D. Kurfess, H. Hinrichsen, and I. Zimmermann, *Statistical Model of the powder flow regulation by nanomaterials*, Powder Technology **159** (2005), 63–70.
- [14] D.J. Jeffrey and Y. Onishi, *Calculation of the resistance and mobility functions for two unequal rigid spheres in low-Reynolds-number flow*, J. Fluid Mech. **139** (1984), 261–290.
- [15] D.L. Ermak and J.A. McCammon, *Brownian Dynamics with Hydrodynamic Interactions*, J. Chem. Phys. **69** (1978), no. 4, 1352.
- [16] E. Guyon, J.-P. Hulin, and L. Petit, *Hydrodynamik*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1997.
- [17] E.M. Lifshitz, *The theory of molecular attractive forces between solids*, Soviet Physics JETP **2** (1956), 73–83.
- [18] G. Huber and K.-E. Wirth, *Proceedings PARTEC 2001*, VDI-GVC, Nürnberg, 2001.
- [19] G. Urbina-Villalba, M. Garcia-Sucre, and J. Toro-Mendoza, *Average hydrodynamic correction for the Brownian dynamics calculation of flocculation rates in concentrated dispersions*, Phys. Rev. E **68** (2003), 061408.
- [20] G.G. Stokes, Cambridge Trans. T. **IX** (1851).
- [21] G.M. van de Ven, *Colloidal Hydrodynamics*, Academic Press, London, 1989.
- [22] H. Gobrecht, *Lehrbuch der Experimentalphysik II: Elektrizität und Magnetismus*, de Gruyter, Berlin, 1987.

- [23] H. Morimoto and T. Maekawa, *Cluster structures and cluster-cluster aggregations in a two-dimensional ferromagnetic colloidal system*, J. Phys. A **33** (2000), 247–258.
- [24] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solution and Applications*, 2nd ed., Springer, New York, 1989.
- [25] H.C. Hamaker, *The London-van der Waals attraction between spherical particles*, Physica **4** (1937), 1058–1072.
- [26] H.J. Herrmann, J.-P. Hovi, and S. Luding (eds.), *Physics of Dry Granular Media*, Kluwer, Dordrecht, 1998.
- [27] H.M. Jaeger and S.R. Nagel, *Physics of the Granular State*, Science **255** (1992), 1523.
- [28] I.E. Dzaloshinskii, E.M. Lifshitz, and L.P. Pitaevskii, *The general theory of van der Waals forces*, Adv. Phys. **10** (1961), 165–208.
- [29] I.N. Bronstein and K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1989.
- [30] J. Bacon, E. Dickinson, and R. Parker, *Motion of Flocs of Two or Three Interacting Colloidal Particles in a Hydrodynamic Medium*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **79** (1983), 91–109.
- [31] J. Bacon, E. Dickinson, and R. Parker, *Simulation of Particle Motion and Stability in Concentrated Dispersions*, Faraday Discuss. Chem. Soc. **76** (1983), 165–178.
- [32] J. Happel and H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics*, Martin Nijhoff Publishers, The Hague, 1983.
- [33] J. Rottne and S. Prager, *Variational Treatment of Hydrodynamic Interaction in Polymers*, J. Chem. Phys. **50** (1969), no. 11, 4831.
- [34] J.D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, Berlin, 2006.
- [35] J.G. Kirkwood and J. Riseman, *The Intrinsic Viscosities and Diffusion Constants of Flexible Macromolecules in Solution*, J. Chem. Phys. **16** (1948), no. 6, 565.

LITERATURVERZEICHNIS

- [36] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, Amsterdam, 1985.
- [37] J.T.G. Overbeek, *The interaction between colloidal particles*, Colloid Science (H.R. Kruyt, ed.), vol. 1, Elsevier, New York, 1952, pp. 245–277.
- [38] K. Hinsén, *HYDROLIB: a library for the evaluation of hydrodynamic interactions in colloidal suspensions*, Comp. Phys. Comm. **88** (1995), 327.
- [39] K. Ichiki and J.F. Brady, *Many body effects and matrix inversion in low-Reynolds-number hydrodynamics*, Phys. Fluids **13** (2001), no. 1, 350–353.
- [40] K. Klenin, H. Merlitz, and J. Langowski, *A Brownian Dynamics Program for the Simulation of Linear and Circular DNA and Other Worm-like Chain Polyelectrolytes*, Biophysical Journal **74** (1998), 780–788.
- [41] M. Hütter, *Brownian Dynamics Simulations of Stable and of Coagulating Colloids in Aqueous Suspensions*, Dissertation, ETH Zürich, Schweiz, 1999.
- [42] M. Hütter and H.C. Öttinger, *Fluctuation-dissipation theorem, kinetic stochastic integral and efficient simulations*, J. Chem. Soc. **94** (1998), no. 10, 1403–1405.
- [43] M. Jardat, S. Durand-Vidal, N. Da Mota, and P. Turq, *Transport coefficients of aqueous dodecyltrimethylammonium bromide solutions*, J. Chem. Phys. **120** (2004), no. 13, 6268.
- [44] M. Linsenbühler, *Herstellung und Charakterisierung funktionaler Composite-Partikel*, Promotion, Universität Erlangen-Nürnberg, 2005.
- [45] M. Linsenbühler and K.-E. Wirth, *Proceedings PARTEC 2004*, VDI-GVC, Nürnberg, 2004.
- [46] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, 1989.
- [47] P. Mazur, *On the motion and Brownian motion of n spheres in a viscous fluid*, Physica A **110** (1982), 128–146.

- [48] P. Mazur and D. Bedeaux, *A generalization of Faxen's theorem to non-steady motion of a sphere through an incompressible fluid in arbitrary flow*, Physica **76** (1974), 235–246.
- [49] P. Mazur and W. van Saarloos, *Many-sphere hydrodynamic interactions and mobilities in a suspension*, Physica A **115** (1982), 21–57.
- [50] P. Sunthar, D.A. Nguyen, R. Dubbelboer, J.R. Prakash, and T. Sridhar, *Measurement and Prediction of the Elongational Stress Growth in a Dilute Solution of DNA Molecules*, Macromolecules **38** (2005), 10200 – 10209.
- [51] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
- [52] R. Kutteh, *Stokesian dynamics of nonspherical particles, chains, and aggregates*, J. Chem. Phys. **119** (2003), no. 17, 9280.
- [53] R.B. Jones and R. Schmitz, *Mobility matrix for arbitrary spherical particles in solution*, Physica A **149** (1988), 373–394.
- [54] R.C. Ball and J.R. Melrose, *A simulation technique for many spheres in quasi-static motion under frame-invariant pair drag and Brownian forces*, Physica A **247** (1997), 444–472.
- [55] S. Kim and S.J. Karilla, *Microhydrodynamics - Principles and Selected Applications*, Butterworth - Heinemann, Stoneham, MA, 1991.
- [56] S. Ross and I.D. Morrison, *Colloidal Systems and Interfaces*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [57] S.M. Dammer, *Stochastic many-particle systems with irreversible dynamics*, Promotion, Universität Duisburg-Essen, 2004.
- [58] S.M. Dammer and D.E. Wolf, *Self-Focusing Dynamics in Monopolarly Charged Suspensions*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004), 150602.
- [59] T. Zhou and S.B. Chen, *A Brownian dynamics study on the self-diffusion of charged tracers in dilute polyelectrolyte solutions*, J. Chem. Phys. **122** (2005), 124905.
- [60] T.N. Scheffler, *Kollisionskühlung elektrisch geladener granularer Materie*, Promotion, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, 2000.

LITERATURVERZEICHNIS

- [61] W.B. Russel, D.A. Saville, and W.R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [62] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, 1993.
- [63] Y. Gunal and P.B. Visscher, *Brownian dynamics simulation of magnetic colloid aggregation*, IEEE Transactions on Magnetics **32** (1996), no. 5, 4049–4051.
- [64] Z.Y. Chen and C. Cai, *Dynamics of Starburst Dendrimers*, Macromolecules **32** (1999), 5423–5434.

Lebenslauf

Name	Jochen Heinrich Werth
Geburtsdatum	7. Juni 1973
Geburtsort	Duisburg, Deutschland
Familienstand	ledig

Schulausbildung:

1979 - 1983	Grundschule
1983 - 1989	Annette von Droste-Hülshoff Realschule, Duisburg
1989 - 1992	Steinbart-Gymnasium, Duisburg
	Abschluß: Abitur

Universitätsausbildung:

Okt. 1993 - Sep. 1998	Studium der Physik an der Universität Duisburg Abschluß: Diplom-Physiker Thema der Diplomarbeit: Galilei-invariante Fahrzeugwechselwirkungen im Straßenverkehr
Okt. 1998 - Sep. 2006	Promotions-Studium an der Universität Duisburg-Essen
Okt. 1994 - Apr. 2000	Studium der Wirtschaftswissenschaften an der Universität Duisburg Vordiplom abgelegt am 3. November 1999
seit Apr. 2000	Studium der Wirtschaftswissenschaften an der Fernuniversität Hagen

Stipendien / Arbeitsverhältnisse:

Okt. 1998 - Dez. 2000	Promotionsstudium im Graduiertenkolleg "Struktur und Dynamik heterogener Systeme"
Jan. 2001 - Sep. 2006	wiss. Mitarbeiter an der Universität Duisburg-Essen

Aufenthalte an anderen wissenschaftlichen Instituten:

Aug. 2000 - Okt. 2000	John von Neumann-Institut, Forschungszentrum Jülich
Aug. 2001 - Sep. 2001	Universidade Federal do Rio Grande do Sul Porto Allegre, Brasilien

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dietrich E. Wolf, der diese Arbeit betreut hat. Seine Ideen und Anregungen bilden den Ausgangspunkt für diese Doktorarbeit, und ohne seine unermüdliche Diskussions- und Hilfsbereitschaft hätte sie nicht fertiggestellt werden können. Seine ansteckende Freude an Wissenschaft und Entdeckungen hat immer die Motivation gegeben, auch an schwierigen Stellen nicht aufzugeben. Herrn Prof. Dieter Hänel danke ich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit.

Großer Dank gilt auch Prof. Haye Hinrichsen, der ebenfalls große Teile dieser Arbeit begleitet hat. Auch seine große Diskussions- und Hilfsbereitschaft hat viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Prof. K.-E. Wirth und Dr. Markus Linsenbühler von der Universität Erlangen-Nürnberg gilt Dank für viele interessante Diskussionen und die freundschaftliche Zusammenarbeit innerhalb der gemeinsamen Forschungsprojekte.

Dr. Henning Knudsen, Dr. Stephan Dammer, Dr. Zeno Farkas und Dr. Lothar Brendel haben in vielen Diskussionen und Gesprächen zur vorliegenden Arbeit beigetragen. Dr. Lothar Brendel gebührt darüber hinaus großer Dank für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Frank Westerhoff, Dr. Dirk Kadau und Dr. Guido Bartels sowie allen weiteren Mitgliedern der Comphys-Gruppe und Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für die freundschaftliche Atmosphäre, in der wir gemeinsam arbeiten konnten, und für die schöne gemeinsame Zeit.

Prof. Silvio Dahmen danke ich für die freundschaftliche Aufnahme am Physikalischen Institut der Universidade Federal do Rio Grande do Sul sowie für viele schöne und interessante Gespräche.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Struktur und Dynamik heterogener Systeme“ sowie des Schwerpunktprogramms „Verhalten granularer Medien“ finanziert. Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Computersimulationen wurde auf Rechnern des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

Ein ganz besonderer Dank gilt schließlich meiner Familie, die mich während des Studiums und während der Promotionszeit großartig unterstützt hat. Ihr ist diese Arbeit gewidmet.

